



**UNIWERSYTET  
MIKOŁAJA KOPERNIKA  
W TORUNIU**

**Wydział Chemii**

Katedra Chemii Organicznej

**Mgr inż. Henryk Szramowski**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Dobór składu i proporcji primera (podkładu), szczególnie  
substancji aktywnej, w celu zwiększenia aktywności  
powierzchniowej detali wykonanych z polipropylenu dla  
przemysłu motoryzacyjnego**

PROMOTOR

**Dr hab. Marek Krzemiński, prof. UMK**

OPIEKUN POMOCNICZY

**Mgr inż. Adam Szafron**

Toruń 2024

#### Spis publikacji:

- [1] H. Szramowski, M. P. Krzemiński, R. Malinowski, A. Raszkowska-Kaczor. „New type of primers based on polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) –strength analysis”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2024**, 132(103710): 1-9. DOI:10.1016/j.ijadhadh.2024.103710 (Punkty MEiN 100).
- [2] H. Szramowski, M. P. Krzemiński, „Comparative analysis of primers and alternative polypropylene pre-treatment techniques”, *J. Adhes.* **2024**, 100, 867-889. DOI:10.1080/00218464.2023.2276110 (Punkty MEiN 100).
- [3] H. Szramowski, M. Krzemiński, „Kompozycja podkładu adhezyjnego do tworzyw sztucznych oraz sposób jej wytwarzania”. Boryszew Spółka Akcyjna, Warszawa, Polska. Zgłoszenie wniosku patentowego nr P.443654, **2023**.
- [4] H. Szramowski, M. Krzemiński. „Podkłady adhezyjne do termoplastycznych poliolefin. Artykuł przeglądowy” w „Na pograniczu chemii, biologii i fizyki - rozwój nauk. Tom 3”, ed: E. Szłyk. Toruń, *Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika*, **2022**, s: 207-237.
- [5] H. Szramowski, M. P. Krzemiński, „Chemical functionalization of polypropylene towards increasing its adhesive properties”, **2024**, w trakcie przygotowywania.

#### Spis wystąpień konferencyjnych:

- [1] 36th European Conference Surface Science, Łódź, 28.08-01.09.2023, plakat pt.: „New primers for polyolefins based on PP-g-MAH”.
- [2] II Międzynarodowa Multidyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin, 22-24.06.2022, referat pt.: „Primery w praktyce przemysłowej”.
- [3] Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Gdańsk, 20-21.03.2021, plakat pt.: „Aktywacja powierzchniowa polipropylenu dla przemysłu samochodowego”.
- [4] E-Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 27-29.05.2021, referat pt.: „Modyfikacja właściwości adhezyjnych polipropylenu metodą chemicznego szczepienia”.
- [5] Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, 20.09.2021, referat pt.: „Polipropylen szczepiony metakrylanem glicydylu - otrzymywanie primerów do poliolefin”.
- [6] Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, 07.09.2020, referat pt.: „Promotory adhezji w łączeniu poliolefin”.



Praca powstała w wyniku realizacji programu „Doktorat wdrożeniowy” w ramach zatrudnienia w Maflow Plastics Poland sp z.o.o., zakładzie produkującym części samochodowe wykonane z tworzyw sztucznych.

Pracę dedykuję mojej ukochanej żonie Izie za jej miłość i wsparcie w każdym nowym dniu oraz Rodzicom za pokazanie radości życia.

Dziękuję mojemu promotorowi dr. hab. Markowi Krzemińskiemu, prof. UMK za dobroć i wspólną pracę.

Dziękuję pani Dorocie Łukowskiej i panu Andrzejowi Czarnulowi za możliwość prowadzenia doktoratu wdrożeniowego w firmie oraz promotorowi Adamowi Szafranowi za pomoc w pracach wdrożeniowych.

Dziękuję również Weronice Kowalskiej, koleżance na roku doktoratu, za pierwsze badania wytrzymałościowe oraz dr hab. Rafałowi Malinowskiemu, prof. Instytutu z Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników za pomoc w wykonaniu najważniejszych badań połączeń klejowych.

## SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE .....	- 10 -
I WSTĘP .....	- 14 -
II CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	- 16 -
1. Główne pojęcia .....	- 16 -
1.1. Zjawisko adhezji.....	- 16 -
1.2. Adhezja i kohezja .....	- 16 -
2. Teorie adhezji .....	- 17 -
2.1. Teoria adsorpcji (termodynamiczna).....	- 18 -
2.2. Teoria mechaniczna .....	- 20 -
2.3. Teoria dyfuzji .....	- 22 -
2.4. Teoria adhezji elektrostatycznej.....	- 23 -
2.5. Teoria słabej warstwy granicznej .....	- 24 -
3. Kąt zwilżania .....	- 26 -
3.1. Metody pomiaru kąta zwilżania .....	- 29 -
4. Interpretacja kąta zwilżania.....	- 31 -
4.1. Metoda Fowkesa .....	- 31 -
4.2. Metoda Owensa-Wendta .....	- 32 -
4.3. Metoda Wu.....	- 33 -
4.4. Metoda Van Ossa-Chaunhury'ego-Gooda.....	- 34 -
4.5. Metoda Zismana .....	- 35 -
4.6. Metoda Neumanna.....	- 35 -
5. Malowanie i klejenie poliolefin .....	- 36 -
5.1. Poliolefiny .....	- 36 -
5.2. Dlaczego poliolefiny są trudne w malowaniu i klejeniu? .....	- 38 -
5.3. Poliolefiny w przemyśle samochodowym .....	- 40 -
6. Wstępne przygotowanie powierzchni .....	- 45 -
6.1. Oczyszczanie i odtłuszczanie .....	- 45 -
6.2. Obróbka mechaniczna .....	- 49 -
7. Podstawowa obróbka powierzchniowa .....	- 50 -
7.1. Aktywacja chemiczna .....	- 51 -
7.2. Aktywacja elektrochemiczna .....	- 54 -
7.3. Aktywacja płomieniowa .....	- 56 -
7.4. Aktywacja koronowa .....	- 65 -

7.5. Aktywacja plazmowa .....	- 73 -
7.6. Aktywacja promieniowaniem UV z O <sub>3</sub> .....	- 81 -
7.7. Aktywacja laserowa .....	- 84 -
8. Nakładanie primerów .....	- 88 -
8.1. Alkiloaminy .....	- 90 -
8.2. Kompleksy metali przejściowych .....	- 91 -
8.3. Kompozycje białkowe na bazie dopaminy .....	- 91 -
8.4. Trialkilborany .....	- 92 -
8.5. Funkcjonalizowane poliolefiny .....	- 93 -
8.6. Kopolimery akrylanowo-terpenowe .....	- 96 -
9. Mechanizm działania primerów .....	- 97 -
9.1. Czas kontaktu .....	- 99 -
9.2. Temperatura .....	- 99 -
9.3. Rodzaj rozpuszczalnika .....	- 100 -
9.4. Stężenie substancji aktywnej primera .....	- 101 -
9.5. Ciężar cząsteczkowy substancji aktywnej primera .....	- 102 -
9.6. Stopień krystaliczności substancji aktywnej primera .....	- 103 -
9.7. Lepkość kleju i primera .....	- 104 -
9.8. Wpływ dodatków i napętniaczy .....	- 104 -
9.9. Krystaliczność podłoża .....	- 105 -
9.10. Budowa chemiczna substancji aktywnej i podłoża .....	- 106 -
9.11. Chropowatość .....	- 107 -
III CEL I ZAKRES BADAŃ .....	- 109 -
1. Część badawcza .....	- 112 -
2. Część wdrożeniowa .....	- 112 -
3. Część porównawcza .....	- 112 -
IV MATERIAŁY I METODY .....	- 114 -
1. Materiały .....	- 114 -
1.1. Podłoża do badań .....	- 114 -
1.2. Taśmy klejące .....	- 117 -
1.3. Handlowo dostępny modyfikowany polipropylen .....	- 117 -
1.4. Handlowo dostępne żywice polimerowe .....	- 119 -
1.5. Polipropylen używany podczas chemicznej modyfikacji .....	- 119 -
1.6. Monomery i utleniacze .....	- 120 -

1.7. Rozpuszczalniki .....	- 121 -
1.8. Substancje dodatkowe .....	- 122 -
2. Metody .....	- 123 -
2.1. Pomiar kąta zwilżania i obliczanie swobodnej energii powierzchniowej.....	- 123 -
2.2. Spektroskopia całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR).....	- 124 -
2.3. Analiza elementarna (CHN) .....	- 124 -
2.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) .....	- 124 -
2.5. Badanie wytrzymałości na oddzieranie (peel 180°).....	- 125 -
2.7. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX).....	- 128 -
2.8. Mikroskopia sił atomowych (AFM).....	- 128 -
2.9. Badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki.....	- 128 -
V CZĘŚĆ BADAWCZA.....	- 130 -
1. Modyfikacja chemiczna ozonowanego polipropylenu .....	- 132 -
1.1. Ozonowanie polipropylenu .....	- 133 -
1.2. Oznaczanie aktywnego tlenu w PP po ozonowaniu i analiza wyników.....	- 133 -
1.3. Procedura funkcjonalizacji ozonowanego polipropylenu.....	- 136 -
1.4. Oznaczanie liczby kwasowej polipropylenu po modyfikacji.....	- 136 -
1.5. Dyskusja wyników.....	- 137 -
1.6. Wnioski .....	- 139 -
2. Rodnikowa funkcjonalizacja 1 grama polipropylenu.....	- 140 -
2.1. Procedura funkcjonalizacji rodnikowej .....	- 143 -
2.2. Określanie stopnia szczeplenia metodą wagową.....	- 144 -
2.3. Identyfikacja produktów pierwszych syntez rodnikowych.....	- 144 -
2.4. Wnioski z początkowych syntez .....	- 147 -
3. Rodnikowa funkcjonalizacja 5 gramów polipropylenu.....	- 148 -
3.1. Procedura rodnikowej reakcji funkcjonalizacji polipropylenu w większej skali .....	- 149 -
3.2. Procedura sulfonowania.....	- 150 -
3.3. Procedura hydrolizy.....	- 151 -
3.4. Procedura otwarcia pierścienia epoksydowego.....	- 152 -
3.5. Przygotowanie katalizatora $\text{FeCl}_3$ lub $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	- 153 -
4. Charakterystyka produktów reakcji rodnikowych w skali 5 g polipropylenu.....	- 154 -
4.1. Funkcjonalizacja kwasem akrylowym.....	- 154 -
4.2. Funkcjonalizacja styrenem .....	- 157 -
4.3. Funkcjonalizacja bezwodnikami .....	- 161 -

4.4. Funkcjonalizacja metakrylanem glicydydu .....	- 163 -
4.5. Sulfonowanie .....	- 173 -
4.6. Hydroliza .....	- 176 -
4.7. Otwarcie pierścienia epoksydowego .....	- 179 -
4.8. Wnioski, identyfikacja produktów syntez .....	- 181 -
5. Badania adhezyjne produktów rodnikowej funkcjonalizacji polipropylenu .....	- 182 -
5.1. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja kwasem akrylowym .....	- 185 -
5.2. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja styrenem .....	- 186 -
5.3. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja bezwodnikami .....	- 187 -
5.4. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja metakrylanem glicydydu .....	- 188 -
5.5. Badanie właściwości adhezyjnych: sulfonowanie .....	- 194 -
5.6. Badanie właściwości adhezyjnych: hydroliza .....	- 196 -
5.7. Badania właściwości adhezyjnych: otwarcie pierścienia epoksydowego .....	- 196 -
5.8. Wnioski, właściwości adhezyjne modyfikowanego polipropylenu .....	- 197 -
VI CZĘŚĆ WDROŻENIOWA .....	- 200 -
1. Substancje żrące jako składnik primerów .....	- 200 -
2. Terpeny jako składnik primerów .....	- 201 -
2.1. Wnioski: terpeny jako składnik primerów .....	- 204 -
3. Primery na bazie funkcjonalizowanych poliolefin .....	- 204 -
3.1. Procedura wytwarzania początkowych primerów i złącz adhezyjnych .....	- 206 -
3.2. Pierwsze primery z udziałem PP-g-MAH .....	- 206 -
3.3. Rozpuszczalność PP-g-MAH w różnych rozpuszczalnikach .....	- 208 -
3.4. Primery PP-g-MAH o niższym stężeniu (0,5-2%) .....	- 209 -
3.5. Wpływ stężenia PP-g-MAH na wytrzymałość połączeń klejowych .....	- 210 -
3.6. Zmniejszenie efektu występowania białej warstwy po naniesieniu primeru .....	- 213 -
3.7. Porównanie komercyjnych funkcjonalizowanych poliolefin .....	- 217 -
3.8. Temperatura primerów podczas nakładania .....	- 220 -
3.9. Rodzaj rozpuszczalnika .....	- 223 -
3.10. Dobór żywicy pomocniczej .....	- 225 -
4. Wnioski .....	- 228 -
VII CZĘŚĆ PORÓWNAWCZA .....	- 230 -
1. Porównanie 12 metod obróbki polipropylenu .....	- 230 -
1.1. Rezultaty badań .....	- 232 -
1.1.2. Badanie EDX i analiza topograficzna SEM .....	- 234 -



1.1.3. Analiza wyników mikroskopii sił atomowych (AFM) .....	- 238 -
1.1.4. Właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych. ....	- 240 -
1.1.5. Test oddzierania powłoki malarskiej – cross-cut test.....	- 242 -
1.2. Podsumowanie i wnioski .....	- 246 -
2. Zastosowanie primerów PP-g-MAH do innych podłoży .....	- 249 -
3. Testy wytrzymałościowe na całych częściach samochodowych .....	- 253 -
VIII WNIOSKI .....	- 257 -
BIBLIOGRAFIA .....	- 259 -
MATERIAŁY DODATKOWE .....	- 282 -

## STRESZCZENIE

Modyfikacja polipropylenu jest od dawna tematem wielu artykułów naukowych oraz patentów przemysłowych. Dzięki funkcjonalizacji można zmienić jego naturalne, hydrofobowe właściwości. Jednym z wyzwań związanych z polipropylenem zarówno w obszarze naukowym, jak i przemysłowym, jest zwiększenie jego przyczepności w procesach malowania i klejenia.

Substancje, które samodzielnie nie posiadają właściwości kleju, ale zwiększają przyczepność danego podłoża nazywane są primerami, podkładami adhezyjnymi, gruntami, bazą. W przypadku malowania i klejenia polipropylenu do takiej grupy substancji można zakwalifikować chlorowany w 20-30% polipropylene (CPO). Posiada on szczególne właściwości: z jednej strony łatwo dyfunduje w głąb poliolefin, zakotwicząc się w ich matrycy; z drugiej posiada zwiększoną zwilżalność co sprawia, że łatwiej oddziałuje z nakładanymi powłokami lub klejami. Dzięki temu substancje te mogą stanowić podstawę składu primerów do poliolefin, których bez specjalnej obróbki nie można malować ani kleić.

Jednakże chlorowane poliolefiny są wycofywane z użytku ze względu na chlor, który może oddzielić się od polimeru i oddziaływać szkodliwie na zdrowie człowieka, środowisko naturalne i właściwości tworzonego złącza adhezyjnego (starzenie materiałowe). Z tego względu na substancje te zostały nałożone restrykcje a ich produkcja łączy się z koniecznością uiszczenia dodatkowych opłat środowiskowych. Ponadto primery na bazie chlorowanych poliolfen są relatywnie drogie (300-400zł za kilogram). W doktoracie wdrożeniowym, który prowadziłem we współpracy z firmą Maflow Plastics Poland, podjąłem się zadania przygotowania primera nie zawierającego chloru. Podkłady te były odpowiedzią na problem technologiczny związany z odklejającymi się szybami w ścianach grodziowych samochodów. Wypraski polipropylenowe powlekano primerem CPO a następnie łączono z szybą za pomocą dwustronnej taśmy klejącej. Połączenie ulegało zniszczeniu adhezyjnemu na styku podłoże polipropylenowe-taśma klejąca.

Zauważyłem, że polipropylene szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH) może stanowić alternatywny, niechlorowany zamiennik. Kopolimer ten jest używany w przemyśle jako promotor adhezji, który zwiększa kompatybilność materiałów podczas ich mieszania w stopie polimerowym np. hydrofobowy polipropylene – polarny węglan wapnia. W nowym zastosowaniu, jako substancja adhezyjna działająca powierzchniowo, materiał ten, nie był do tej pory używany. Dzięki temu w lutym 2023 r. złożyłem wnioski patentowe na

pierwsze kompozycje primerów z udziałem PP-g-MAH. Wniosek ten uzyskał pozytywne opinie komisji ekspertów.

Odkryłem, że jako substancja aktywna primera, działa w niskim stężeniu do 1% wag. Dla porównania chlorowanych poliolefin potrzeba nawet do 20% wag. Zmniejszenie stężenia pozwala na znaczne obniżenie kosztów produkcji całej kompozycji i daje możliwość wzbogacania formulacji o inne składniki.

Zauważyłem, że primery na bazie PP-g-MAH posiadają większą funkcjonalność niż powszechnie stosowane primery CPO. W testach wytrzymałościowych primery chlorowane bardzo dobrze działały względem podłoży hydrofobowych, jednakże im bardziej hydrofilowa okazywała się powierzchnia, tym oddziaływały coraz słabiej. W przypadku nowych, niechlorowanych primerów, wysoka adhezja utrzymywała się niezależnie od chemicznej natury powierzchni. Wytrzymałość kohezyjną złącz klejowych uzyskano zarówno względem polipropylenu, powierzchni poliwęglanu, polimetakrylanu metylu (PMMA), gumy PP/EPDM, jak i hydrofilowych podłoży szklanych czy aluminiowych.

W przypadku polarnych podłoży, podczas badań w komorze klimatycznej dostrzegłem, że połączenia z udziałem niechlorowanych poliolefin ulegają ustabilizowaniu, a ich wytrzymałość nawet wzrasta w porównaniu do próbek nie poddanych starzeniu materiałowemu.

Poza częścią wdrożeniową pracowałem również nad modyfikacją chemiczną polipropylenu. Odkryłem, że jeszcze lepsze właściwości adhezyjne od PP-g-MAH posiada polipropylen modyfikowany metakrylanem glicydyłu lub styrenem. Jednakże stopień szczerzenia musi być niski i wynosić odpowiednio < 7% wag. dla pierwszej substancji oraz < 5,5% wag. dla drugiej. Niższe rezultaty wytrzymałościowe osiągnięto dla polipropylenu sulfonowanego, modyfikowanego kwasem akrylowym lub poddanego hydrolizie. Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że zwiększony stopień funkcjonalizacji znacznie zmienia właściwości hydrofobowe łańcucha polipropylenu, co przekłada się na jego utrudnioną dyfuzję w połączeniach adhezyjnych.

Dokonano również porównania skuteczności nakładania primerów względem innych metod aktywacji powierzchniowej stosowanych w przemyśle (m. in. użycia plazmy niskociśnieniowej i atmosferycznej, wyładowań koronowych, aktywacji płomieniowej za pomocą urządzeń przemysłowych, aktywacji chemicznej czy wykorzystania promieniowania UV lub O<sub>3</sub>). Zarówno nakładanie primera CPO czy podkładu PP-g-MAH dawało najwyższe wyniki przyczepności farby malarskiej w teście cross-cut oraz najwyższe rezultaty wytrzymałościowe przy oddzieraniu peel strength 180° spośród wszystkich sprawdzanych

metod. Jedynie zastosowanie metody chemicznej (trawienie mieszaniną chromową) oraz wyładowań koronowych pozwalało uzyskać zbliżone wyniki.

Zwieńczeniem prac wdrożeniowych były testy adhezyjne na całych zmontowanych częściach samochodowych według normy VW DIN 16742:2013-10. Testy te wykonywane są w celu dopuszczenia części samochodowych do dalszego montażu. Dla części zmontowanych przy udziale primera PP-g-MAH uzyskano wytrzymałość 3200 N, podczas gdy wymaganiem klienta było uzyskanie wytrzymałości o 1000 N mniejszej czyli 2150 N.

## WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

<b>AA</b>	alkohol allilowy ( <i>allyl alcohol</i> )
<b>AAc</b>	kwask akrylowy ( <i>acrylic acid</i> )
<b>ABS</b>	terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy
<b>AIBN</b>	azobis(izobutyronitryl)
<b>BOPP</b>	dwukierunkowo rozciągana folia polipropylenu
<b>BPO</b>	nadtlenek benzoilu ( <i>benzoyl peroxide</i> )
<b>DMSO</b>	dimetylosulfotlenek ( <i>dimethylsulfoxid</i> )
<b>EPDM</b>	terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy
<b>GMA</b>	metakrylan glicydylu ( <i>glycidyl methacrylate</i> )
<b>HDPE</b>	polietylen o dużej gęstości
<b>LDPE</b>	polietylen o niskiej gęstości
<b>MAH</b>	bezwodnik maleinowy ( <i>maleic anhydride</i> )
<b>PA</b>	poliamid
<b>PAH</b>	bezwodnik ftalowy ( <i>phthalic anhydride</i> )
<b>PBT</b>	poli(tereftalan butylenu)
<b>PC</b>	poliwęglan
<b>PLA</b>	polikwas mlekowy
<b>PMMA</b>	poli(metakrylan metylu)
<b>PP</b>	polipropylen
<b>PP-g-AAc</b>	polipropylen funkcjonalizowany kwasem akrylowym
<b>PP-g-MAH</b>	polipropylen funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym
<b>PP-g-GMA</b>	polipropylen funkcjonalizowany metakrylan glicydylu
<b>PTFE</b>	poli(tetrafluoroetylen)
<b>SEP</b>	swobodna energia powierzchniowa ( <i>surface free energy</i> )
<b>THF</b>	tetrahydrofuran
<b>TPO</b>	poliolefiny z dodatkiem elastomerowym, najczęściej z EPDM ( <i>thermoplastic polyolefins</i> )
<b>UHMWP</b>	polietylen o ultrawysokiej średniej masie cząsteczkowej ( <i>Ultra-High Molecular Weight Polyethylene</i> )
<b>UV</b>	promieniowanie z zakresu światła ultrafioletowego

## I WSTĘP

Przemysł samochodowy jest jedną z największych i najprężniej rozwijających się gałęzi gospodarki na świecie, również w Polsce. Nasz kraj oferuje relatywnie tanią i wykształconą kadrę z wieloletnimi tradycjami, a w produkcji krajowej przemysł motoryzacyjny zajmuje drugie miejsce po przemyśle spożywczym z wkładem 8,8% w 2022 roku [1]. W roku 2019 zużywał on 9,9% całkowitej polskiej produkcji tworzyw sztucznych [2]. Obecny trend wskazuje na zwiększenie udziału tworzyw sztucznych w produkcji samochodów: z 8% w roku 1970 przez 22% w roku 2000 aż do wartości 25% w roku 2020 [3].

Podstawową przyczyną coraz większego ich wykorzystania w pojazdach jest mniejsza gęstość elementów wykonanych z tworzyw sztucznych (polipropylen 0,95 g/cm<sup>3</sup>) w stosunku do odpowiedników metalowych (stal 7,86 g/cm<sup>3</sup>). Mniejsza masa oznacza w praktyce mniejsze zużycie energii do napędzania samochodu, a tym samym redukcję emisji CO<sub>2</sub> wywołaną działaniem człowieka. Ponadto łatwość w przetwórstwie i formowaniu znacznie ogranicza koszty uzyskania gotowych części w stosunku do odpowiedników metalowych. Natomiast po okresie eksploatacji tworzyw sztucznych możliwe jest ich ponowne wykorzystanie poprzez recykling.

Jednym z najszerzej wykorzystywanych w samochodach tworzyw sztucznych jest polipropylen, z którego powstaje wiele plastikowych elementów wyposażenia samochodu: zderzaki, spojłery, osłony reflektorów, opony, nadkola, podłogi, ściany grodziowe, obudowy siedzeń, słupki nadwozia, wyposażenie deski rozdzielczej i wiele innych części.

Jednakże charakterystycznie dla poliolefin, polipropylen, posiada niską wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) wynoszącą około 26 mJ/m<sup>2</sup> [4]. Tak niska zwilżalność uniemożliwia skuteczne łączenie polipropylenu z różnymi mediami jak kleje, farby, lakiery, igiełki poliestrowe (flokowanie), metale (w procesie galwanizacji) lub z innymi tworzywami w procesie wtrysku wielokomponentowego i laminowania [5-7].

Brak przyczepności wynika z natury tych polimerów. Składają się one z obojętnych chemicznie, długich łańcuchów węglowodorowych, w których dominują niespolaryzowane wiązania C-C i C-H. Przekształcenie tych wiązań w reaktywne chemicznie grupy C=O, C-OH, C-O-OH powoduje wzrost niskiej wartości SEP. Minimalna wartość SEP pozwalająca na klejenie materiałów polimerowych wynosi około 45 mJ/m<sup>2</sup>. Optymalna energia powinna być jednak jeszcze wyższa, około 50-60 mJ/m<sup>2</sup>, co odpowiada wartości napięcia powierzchniowego nakładanych powłok farb i klejów wodnorozpuszczalnych.

Istnieje kilka sposobów na zwiększenie przyczepności poliolefin. Aktywacja możliwa jest przy zastosowaniu substancji chemicznych, trawienia elektrochemicznego, płomieniowania, energetycznego promieniowania, wyładowań koronowych, plazmowania niskociśnieniowego i atmosferycznego lub oddziaływania lasera.

Wysoką przyczepność można również uzyskać w inny sposób, bez uszkodzenia materiału podstawowego. Tym sposobem jest dyfuzja międzycząsteczkowa, która w literaturze nie jest zbyt popularna, ale zachodzi we wszystkich układach polimerowych. W złączach dyfuzyjnych połączenie następuje dzięki zastosowaniu wysokiej temperatury i rozpuszczalników, które powodują, że łańcuchy polimerowe stają się elastyczne i mobilne. Przenikają między sobą, zakleszczając i zapętlając.

W ten sposób działają primery, roztwory polimerów, które przy odpowiednim doborze substancji aktywnej, pomocniczej i rozpuszczalnika są w stanie penetrować powierzchnię innego materiału, a po odparowaniu rozpuszczalnika utworzyć trwałą interfazę złożoną z obu tych substancji makrocząsteczkowych.

Podobnie jak mechanizm adhezji dyfuzyjnej, również stosowanie primerów nie zyskało popularności w literaturze naukowej. W opozycji do niewielkiej ilości artykułów na temat primerów do poliolefin stoi przemysł dostawców plastikowych części samochodowych. W tej branży nakładanie podkładów adhezyjnych jest bardzo popularne, stosowane w niemal każdym zakładzie produkcyjnym.

Popularność zawdzięcza niskiemu nakładowi kapitału pozwalającego na wdrożenie tej metody w każdej skali produkcyjnej. Możliwe jest ich nakładanie manualne, ale również automatyczne. Inne metody angażują kosztowne maszyny, dostosowane do konkretnego projektu i ich użycie nie jest opłacalne w przypadku produkcji średnio i małoseryjnej. Ponadto wymagają dużej ilości miejsca, ciągłych szkoleń pracowników i stwarzają ryzyko zagrożeń.

Primery mogą być dostępne nie tylko dla wyspecjalizowanych firm produkcyjnych, ale również w domowym zastosowaniu przy malowaniu czy klejeniu przedmiotów wykonanych z tworzyw sztucznych. Zalety te stawiają primery jako atrakcyjną metodę zwiększania przyczepności tworzyw sztucznych, dlatego ważne jest prowadzenie dalszych badań w kierunku rozwoju primerów: ulepszenia ich właściwości adhezyjnych, zmniejszenia kosztów kompozycji oraz zmiany składu na bezpieczniejszy dla człowieka i środowiska naturalnego.

## II CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 1. Główne pojęcia

#### 1.1. Zjawisko adhezji

Słowo adhezja pochodzi z języka łacińskiego (*adhesio*) i oznacza łączenie warstw wierzchnich dwóch materiałów doprowadzonych do wzajemnego kontaktu wskutek działania sił międzycząsteczkowych. Zatem warunkiem koniecznym do zaistnienia adhezji jest zbliżenie się do siebie dwóch powierzchni.

Termodynamiczną definicję adhezji przedstawia równanie 1. Praca adhezji ( $W_A$ ) w tym ujęciu jest sumą swobodnych energii powierzchniowych obu materiałów oddzielnie (np. podłoża i kleju) ( $\gamma_{S1}$  i  $\gamma_{S2}$ ) pomniejszoną o swobodną energię powierzchniową powstałą na styku obu materiałów ( $\gamma_{S1S2}$ ) i oznacza pracę, potrzebną do rozdzielenia przylegających do siebie ciał.

$$W_A = \gamma_{S1} + \gamma_{S2} - \gamma_{S1S2} \quad (1)$$

Powstało wiele teorii na temat tworzenia połączeń między materiałami. Wśród nich najbardziej popularne są teorie oparte na: zjawisku adsorpcji, mechanicznym szepianiu, dyfuzji łańcuchów polimerowych, oddziaływaniach elektrostatycznych i koncepcji słabej warstwy granicznej. W rzeczywistych złączach przenika się jednocześnie zastosowanie wielu teorii adhezji. W przypadku nakładania primerów szczególne znaczenie ma teoria adhezji dyfuzyjnej, która dotyczy szczególnie materiałów polimerowych, chociaż może zachodzić również dla metali.

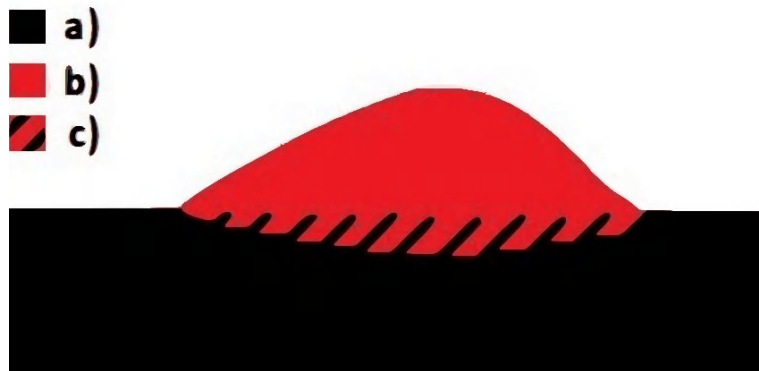
#### 1.2. Adhezja i kohezja

W badaniach mechanicznych połączeń klejowych często wyróżnia się sposób zniszczenia złącza (adhezyjne, kohezyjne, mieszane), który pozwala określić przydatność kleju do konkretnego zastosowania (**Rys. 1**).

Adhezja oznacza siły działające w obrębie warstwy wierzchniej klejonych materiałów, między atomami znajdującymi się na ich powierzchni. Zniszczenie adhezyjne zachodzi zatem na styku dwóch materiałów i oznacza słabą przyczepność kleju do podłoża. Z kolei kohezja odzwierciedla siły spójności samego kleju, utworzone przez oddziaływania atomów znajdujących się wewnątrz materiału. Zniszczenie kohezyjne może zająć zarówno w obszarze podłoża, kleju lub w obydwu obszarach. W połączeniach wymagających wysokiej



wytrzymałości najbardziej oczekiwanym wynikiem jest zniszczenie kohezyjne w obszarze podłoża.



**Rys. 1.** Siły działające w obrębie złącza klejowego: a) siły kohezji podłoża, b) siły kohezji kleju, c) siły adhezji między klejem i podłożem

W zależności od wielkości sił kohezji i adhezji złącza klejowe można podzielić na trzy rodzaje:

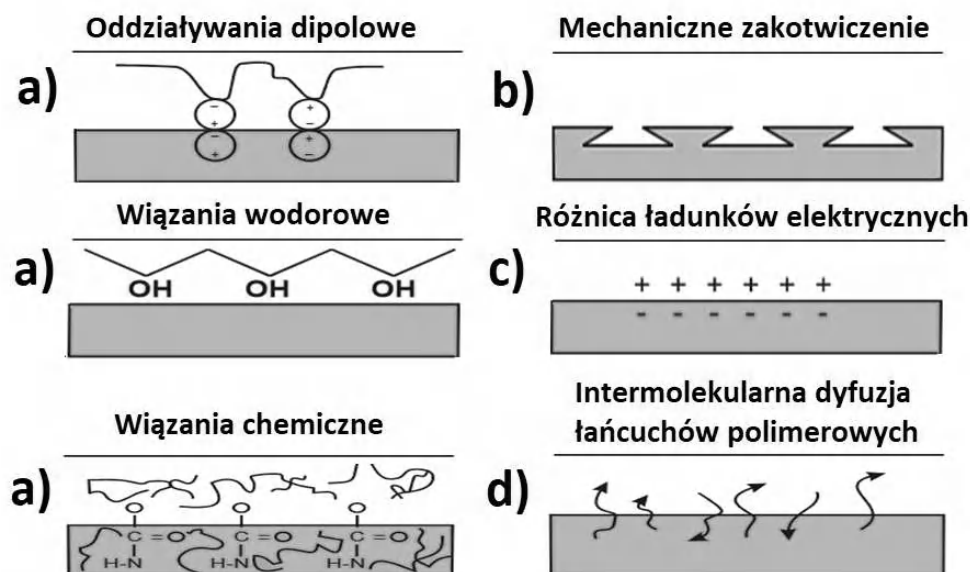
**Tymczasowe** – gdy adhezja ma znaczenie drugorzędne, a istotne są siły kohezji. Ten typ złącza pozostawia możliwość odklejenia materiałów bez ich zniszczenia i pojawia się w mocowaniu tymczasowym np. kartki samoprzylepne. W tym typie złącza pojawia się adhezyjne zniszczenie na styku dwóch materiałów.

**Stale** – siły kohezji i adhezji są zrównoważone. Połączenia tego rodzaju charakteryzują się wysoką wytrzymałością, odpornością na starzenie i warunki atmosferyczne.

**Szybkie przywieranie** – kohezja nie ma dużego znaczenia, a połączenia nie muszą być wytrzymałe. Klej do zastosowań tego rodzaju musi szybko i mocno wiązać się z łączoną powierzchnią. W tym przypadku siły adhezji muszą być przeważające.

## 2. Teorie adhezji

Przy rozważaniu połączeń adhezyjnych warto zastanowić się jak one powstają, żeby następnie w teorii adhezji doszukiwać się rozwiązania problemu technologicznego. W ubiegłym wieku powstały 4 główne teorie adhezji: adsorpcyjna, mechaniczna, dyfuzyjna i elektrostatyczna oraz uzupełniająca teoria słabej warstwy granicznej (**Rys. 2**). Spośród nich największe znaczenie ma teoria adsorpcyjna.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie głównych teorii adhezji: a) teoria adsorpcji, b) teoria mechaniczna, c) teoria elektrostatyczna, d) teoria dyfuzji.

## 2.1. Teoria adsorpcji (termodynamiczna)

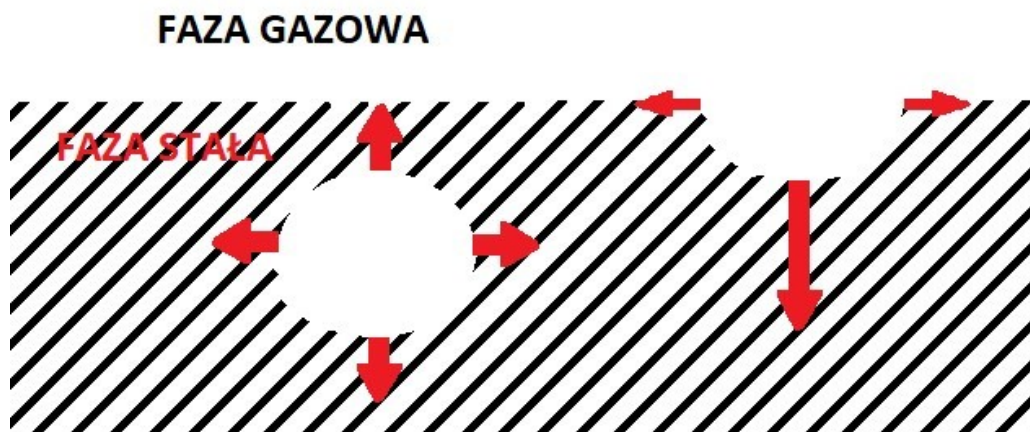
Na atomy działają różne siły: pierwotne (wiązania kowalencyjne, jonowe, koordynacyjne, metaliczne), pseudopierwotne (wodorowe) i wtórne (siły dyspersyjne [Londona], dipolowe [Keesoma], indukcyjne [Debay'a], konformacyjne i multipolowe zwane wspólnie oddziaływaniami Van der Waalsa) [10-12]. Wartość siły tych oddziaływań przedstawia **Tabela 1**. Są to oddziaływania bliskiego kontaktu, których zasięg nie przekracza zazwyczaj 1 nm.

**Tabela 1.** Energia oddziaływań międzyatomowych i międzymolekularnych [13]

Rodzaj oddziaływań	Typ wiązania	Przykład wiązania	Energia (kcal/mol)
Pierwotne	Kowalencyjne	C-C	15-170
Pierwotne	Jonowe	Na <sup>+</sup> ...Cl <sup>-</sup>	140-250
Pierwotne	Metaliczne	Na...Na	27-83
Pseudopierwotne	Wodorowe	H <sub>2</sub> O...H <sub>2</sub> O	<12
Wtórne	Dyspersyjne	CF <sub>4</sub> ...CF <sub>4</sub>	<10
Wtórne	Dipolowe	CF <sub>3</sub> H...CF <sub>3</sub> H	<5
Wtórne	Indukcyjne	CF <sub>4</sub> ...CF <sub>3</sub> H	<0,5

Molekuły znajdujące się we wnętrzu fazy lub w przestrzeni międzyfazowej są stabilne, ponieważ działające na nie siły atomowe równoważą się, dlatego wypadkowa tych sił jest równa zero. Natomiast siły atomowe działające na molekuły w warstwie wierzchniej materiału nie są zrównoważone. Przyciągane są one silniej do wnętrza ciała i posiadają niewykorzystaną energię zwaną swobodną energią powierzchniową ( $\gamma$ ) (**Rys. 3**).

Pod względem mechanicznym swobodna energia powierzchniowa oznacza ilość pracy (J) potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni ( $1\text{m}^2$ ) podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz. Energia ta jest równoważna ilości pracy potrzebnej do przeniesienia atomów znajdujących się w głębi fazy na jej powierzchnię.



**Rys. 3.** Siły oddziałujące na molekułę będącą we wnętrzu i na granicy fazy

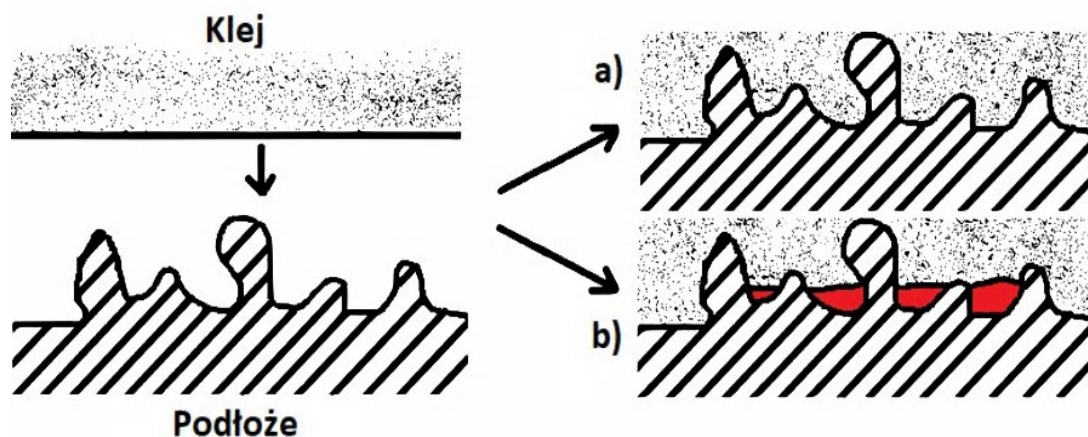
Istnienie tej energii dało podstawę do stworzenia teorii adsorpcji przedstawionej w roku 1963 przez L. H. Sharpe'a i H. Schornhorne'a [14], która posiada największy udział w tworzeniu połączeń adhezyjnych.

Zbliżanie się dwóch ciał do siebie wiąże się z pojawieniem nowych oddziaływań między atomami dwóch materiałów. Zazwyczaj przypisywane są one słabym oddziaływaniom Van der Waalsa i klasyfikowane jako adsorpcja fizyczna. Są to bowiem siły bliskiego kontaktu molekularnego, zatem aby się mogły pojawić, powierzchnie nie mogą być oddalone od siebie o więcej niż 0,5 nm [15]. Im bliżej siebie znajdują się powierzchnie, tym więcej oddziaływań zaczyna się pojawiać i tym silniejsze staje się połączenie. Po procesie adsorpcji fizycznej może zajść chemisorpcja, podczas której powierzchnie zbliżają się do siebie jeszcze bardziej co umożliwia tworzenie wiązań chemicznych [16].

Proces fizycznej adsorpcji polega na tworzeniu ciągłego kontaktu między dwoma fazami i nazywany jest zwilżaniem. Powierzchnie są dobrze zwilżane, jeżeli wgłębienia i wzniesienia obecne w warstwach wierzchnich dwóch materiałów pokrywają się ze sobą. Stan idealnego pokrycia dwóch warstw wierzchnich nie jest możliwy bez dodatkowego czynnika łączącego-spoiwa (kleju). Spoiwo wpływa do wgłębień obu łączonych powierzchni często z utworzeniem nowych wiązań kowalencyjnych, umożliwiając trwałe połączenie materiałów. Jeżeli klej nie wpływa dokładnie w każde wgłębienie, lecz zatrzymuje się na wzniesieniach, tworząc nad nimi mosty, zamykając powietrze w porach materiałów i wytwarzając naprężenia wewnętrzne, ograniczona zostaje rzeczywista powierzchnia kontaktu, a zwilżanie staje się nieefektywne. Zwilżanie ograniczają takie czynniki jak: brak polarnych grup funkcyjnych na powierzchni podłoża, zanieczyszczenia, mało rozwinięta powierzchnia właściwa stykających się materiałów, mniejsza wartość SEP fazy stałej niż napięcia powierzchniowego ciekłej. Ilościowy opis pojęcia zwilżalności umożliwia model kropli cieczy na powierzchni ciała stałego. Kąt utworzony między płaską powierzchnią warstwy wierzchniej danego materiału, a powierzchnią styczną do kropli nazywa się kątem zwilżania i oznaczany jest grecką literą  $\theta$ .

## 2.2. Teoria mechaniczna

Teoria mechaniczna jest jedną z najstarszych teorii adhezji. Powstała w roku 1923 za sprawą artykułu J. W. Baine'a [17]. Powierzchnia materiałów nigdy nie jest idealnie gładka, składa się z wielu wgłębień, szczytów, porów czy wtrąceń, gdzie zalega powietrze. Według teorii mechanicznej klej penetruje warstwę wierzchnią, wnikając w szczeliny i wgłębienia materiału, wypychając znajdujące się tam powietrze i zakotwiczając się mechanicznie w materiale podłoża [18]. Adhezja mechaniczna jest zatem wynikiem oporu jaki stawia sile zewnętrznej klej w wyniku mechanicznego zakotwiczenia (**Rys. 4**).



**Rys. 4.** Model adhezji mechanicznej [19]: a) dobra adhezja, klej zwilża podłoże, b) słaba adhezja, przestrzenie niewypełnione przez klej

Potwierdzeniem modelu były próby wytrzymałościowe złącz powstałych z materiałów o różnej szorstkości. Podstawowy wniosek wysunięty z tych badań potwierdzał, że siła adhezji wzrasta przy wzroście chropowatości podłoża. Chropowata powierzchnia zapewnia większą rzeczywistą powierzchnię styku, więcej kleju jest zużyta do utworzenia złącza, a tym samym bardziej równomierny rozkład napieć.

Proces wnikania kleju w pory i wgłębienia można opisać zestawiając prawa Hagena-Poiseuille'a i prawo ciśnienia kapilarnego:

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{r}{4\eta} \gamma_L \cos\theta \quad (2)$$

Oznaczenie:

h – głębokość penetracji poru

t – czas wnikania kleju do poru

r – promień poru

$\eta$  – lepkość dynamiczna kleju

$\gamma$  – swobodna energia powierzchniowa kleju

$\theta$  – kąt zwilżania kleju na materiale

Parametry te mają bezpośredni wpływ na adhezję materiałów klejonych. Pomijalny jest w tym przypadku wpływ temperatury oraz zróżnicowania wielkości i kształtu porów. Szybkość wnikania kleju w pory zwiększa się przy wzroście promieni porów i malejącej lepkości kleju. Wynika z tego, że zbyt duża ilość wąskich porów oraz zbyt lepki klej

ograniczają adhezję. Istnieje zatem graniczna chropowatość powierzchni, po której przekroczeniu, adhezja powierzchni klejonych maleje.

### 2.3. Teoria dyfuzji

Teoria ta została przedstawiona w roku 1963 przez S. S. Voyutskiego [20]. Adaptuje ona koncepcję molekularnych ruchów Browna w tworzeniu złącz adhezyjnych między polimerami i zakłada ich wzajemną rozpuszczalność (podobne wartości parametru rozpuszczalności obu materiałów). Znajduje zastosowanie szczególnie w zakresie omawianego tematu podkładów adhezyjnych do poliolefin.

Często zdarza się, że zarówno klej, jak i substancja klejona, są polimerami – substancjami o długich łańcuchach powtarzalnych segmentów. W trakcie bliskiego kontaktu podobnych do siebie polimerów możliwe jest, że zaczną poruszać się między sobą. W wyniku dalszych ruchów łańcuchy polimerowe pochodzące od poszczególnych materiałów zaczną się przeplatać, zahaczać i zapętleć w wyniku czego powstanie interfaza, wspólna dla obu materiałów [21].

Zazwyczaj łańcuchy polimeru nie są wystarczająco elastyczne lub zbyt się od siebie różnią, aby doszło do podobnego procesu. Są jednak dwie sytuacje, w których stają się one wystarczająco ruchliwe: poprzez przekroczenie temperatury zeszklenia polimeru oraz przez rozpuszczanie warstwy wierzchniej podłoża. Po usunięciu czynnika zapewniającego ruchliwość segmentów (temperatura, rozpuszczalnik), makrocząsteczki przestają się poruszać i wspólna interfaza zostaje ustabilizowana.

Vasenin [22] przedstawił praktyczne rozważania teorii Voyutskiego w postaci zmodyfikowanego prawa Ficke'a odzwierciedlającego siłę ( $F$ ) potrzebną na oddzielenie dwóch matryc polimerowych poddanych dyfuzji:

$$F = 11v \left\{ \left( \frac{d(2\rho)}{M} \right)^{2/3} K^{1/2} \right\} r t^{1/4} \quad (3)$$

Stwierdził, że duże znaczenie w tej teorii ma długość i ilość rozgałęzień głównego łańcucha polimerowego ( $\rho$ ) oraz jego masa molowa ( $M$ ). Krótkie łańcuchy będą przeszkadzały w dyfuzji, z kolei długie rozgałęzienia będą działać jak wolne końce zwiększając ilość punktów styku obu makrocząsteczek. Ilość wolnych końców będzie wzrastała w funkcji czasu ( $t$ ).

Siła potrzebna do rozdzielenia dwóch matryc polimerowych (F) zależy również od szybkości rozdzielania polimerów ( $r$ ), częstotliwości drgań grup -CH- ( $\nu$ ) w polimerze oraz współczynnika K zależnego od głębokości penetracji, temperatury układu, polidispersji polimerów oraz dodatku małocząsteczkowych substancji.

Za efekt dyfuzji molekularnej uznaje się termiczne zgrzewanie termoplastów za pomocą elektrod lub gorącym powietrzem oraz klejenie rozpuszczalnikowe. Ponadto połączenia między tworzywami sztucznymi i metalami często zachodzą wskutek dyfuzji.

Teoria dyfuzji ma wiele ograniczeń: znajduje zastosowanie jedynie podczas bliskiego kontaktu dwóch materiałów, przy udziale rozpuszczalników lub w warunkach wysokiej temperatury. Powstawanie złącz dyfuzyjnych zależy od wzajemnej rozpuszczalności obu materiałów, a ich wytrzymałość jest funkcją różnicy ich rozpuszczalności: zwiększenie tej różnicy powoduje zmniejszenie wytrzymałości złącza dyfuzyjnego [19].

#### **2.4. Teoria adhezji elektrostatycznej**

Według tej teorii, między materiałami znajdującymi się w bliskiej odległości może dojść do migracji ładunku elektrycznego powodującego ich wzajemną jonizację. Warunkiem powstania wyładowań jest występowanie różnicy elektrojemności między materiałami tworzącymi złącze. Jeden z materiałów wykazuje charakter elektrododatni, drugi, do którego zbiegają elektrony powstałe wskutek wyładowania, charakter elektroujemny. W wyniku tego efektu powstaje podwójna warstwa elektryczna złożona z kationów po stronie materiału mniej elektroujemnego i elektronów po stronie bardziej elektroujemnego. W obrębie tej warstwy zaczynają działać siły przyciągające o charakterze oddziaływań kulombowskich, które odpowiadają za wytrzymałość utworzonego złącza.

Zjawisko to zostało zinterpretowane przy użyciu równania Pashena, które wiąże napięcie przeskoku ładunku elektrycznego (pracę wyjścia elektronu) między przeciwnymi elektrodami (w tym przypadku warstw dwóch materiałów), ciśnienie gazu w przestrzeni międzyelektrodowej oraz odległość między powierzchniami.

Podwaliny tej teorii dali w 1948 roku Dieragin i Krotowa [23]. Dzięki ich pracy, dostrzeżono wpływ oddziaływań elektrostatycznych podczas tworzenia połączeń, a oddziaływanie kulombowskie dołączono do składowych sił mających rzeczywisty wpływ na adhezję. Ich badania potwierdziły obecność ładunku elektrostatycznego na materiałach a próbom oddzierania towarzyszyły wyładowania elektryczne oraz emisja promieniowania elektromagnetycznego [24, 25].

Teoria ta łączy się bezpośrednio z obecnością grup polarnych na powierzchni materiałów (głównie polimerów i tworzyw sztucznych). Grupy polarne są obdarzone spolaryzowanym ładunkiem elektrycznym, który sprzyja powstawaniu podwójnej warstwy elektrycznej. Polimery zawierające polarne grupy funkcyjne są łatwiej zwilżane przez wodę i posiadają większą swobodną energię powierzchniową od makrocząsteczek nieposiadających innych ugrupowań (**Tabela 2**).

**Tabela 2.** Swobodna energia powierzchniowa wybranych polimerów [26, 27, 67]

Rodzaj polimeru	Skrót literowy	Swobodna energia powierzchniowa mJ/m <sup>2</sup>
Poli(tetrafluoroetylen)	PTFE	18-20
Poli(dimetylosiloksan)	PDMS	24
Poli(fluorek winylidenu)	PVDF	25
Guma etylenowo-propylenowa	EPM	28
Polipropylen	PP	29-31
Polietylen	PE	30-31
Poli(tereftalan butylenu)	PBT	32
Polistyren	PS	33
Guma styrenowo-butadienowa	SBR	33
Poli(chlorek winylu) plastyfikowany	PVC	33-38
Żywice epoksydowe	-	34-47
Terpolimerakrylonitryl/butadien/styren	ABS	35-42
Poli(metakrylan metylu)	PMMA	36-39
Poli(tlenek metylenu)	POM	38-47
Poli(chlorek winylu) nieplastyfikowany	PVC	39
Polisulfon	PSU	41
Poli(tereftalan etylenu)	PET	41-44
Poliamid 6	PA6	42
Celuloza	-	45
Poliwęglan	PC	46
Poli(tlenek fenylenu)	PPE	47
Polieterosulfon	PES	50

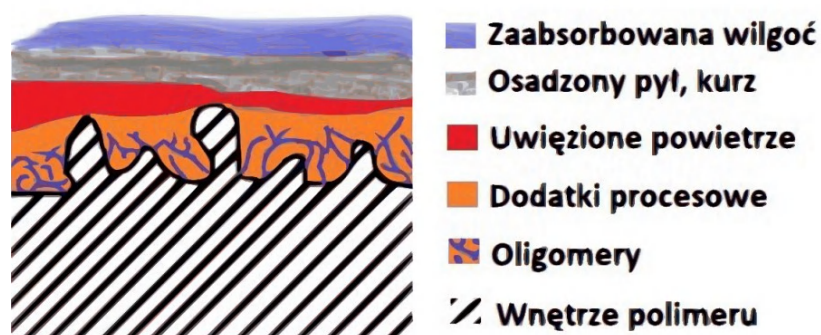
## 2.5. Teoria słabej warstwy granicznej

Zgodnie z teorią słabej warstwy granicznej zaprezentowanej w 1961r. przez J. J. Bikermana [28] na powierzchni materiałów występują pewne zanieczyszczenia (**Rys. 5**). W przypadku tworzyw sztucznych są to:



- pozostałości z procesu polimeryzacji np. katalizatory, emulgatory, koagulanty, małowcząsteczkowe fragmenty łańcuchów polimerowych w tym oligomery, które dyfundują na powierzchnię materiału,
- dodatki do tworzyw np. plastyfikatory, antyutleniacze, substancje smarujące, wypełniacze, które migrują do warstwy wierzchniej i pozostają na niej w postaci wypaczeń,
- pozostałości z procesu przetwórczego np. rozpuszczalniki, smary i oleje antyadhezyjne do form wtryskowych,
- zanieczyszczenia po procesie przetwórczym np. pyły, kurz, luźno związana wilgoć i przypowierzchniowa warstwa gazów.

Z powodu występowania tych substancji na powierzchni materiałów połączenie adhezyjne nie powstaje w interakcji z materiałem podstawowym, lecz ze słabą warstwą graniczną. Warstwa ta związana jest luźno zarówno z powierzchnią podłoża, jak i z użytym do utworzenia połączenia klejem. Zniszczenie adhezyjne złącza zachodzi zatem w obszarze słabej warstwy granicznej, znacznie zmniejszając możliwość do osiągnięcia wytrzymałość złącza.



Rys. 5. Słaba warstwa graniczna polimeru

Za słusznością tej tezy przemawiają wyniki doświadczeń H. Schonhorna [29, 30], który bombardował powierzchnię polietylenu aktywowanym gazem obojętnym. Odkrył, że wytrzymałość złącza powstałego po nałożeniu kleju epoksydowego wzrosła, mimo że wartość napięcia powierzchniowego nie uległa zmianie. W obrębie warstwy wierzchniej nie zaszły również żadne zmiany chemiczne. Wysunął wniosek, że niskocząsteczkowe oligomery, tworzące słabą warstwę graniczną, uległy procesowi sieciowania z wielkocząsteczkowym polimerem warstwy podstawowej dzięki eliminacji słabej warstwy granicznej.

Mimo, że teoria słabej warstwy granicznej nie wyjaśnia mechanizmów adhezji, lecz odnosi się do pęknięcia złącz adhezyjnych, dobrze tłumaczy przyczyny ich słabej wytrzymałości.

### 3. Kąt zwilżania

Zwilżanie jest to niemierzalne zjawisko powierzchniowe polegające na zastąpieniu powierzchni ciała stałego i cieczy graniczącej z ośrodkiem gazowym nową powierzchnią graniczną, łączącą fazy ciekłą i stałą. Nowa powierzchnia charakteryzuje się odmienną wartością napięcia powierzchniowego ( $\sigma$ ) wynikającą z napięć powierzchniowych ciała stałego, cieczy i gazu [31].

Dobre zwilżanie zachodzi wówczas, jeżeli wzajemne oddziaływanie cieczy i ciała stałego jest większe od napięcia powierzchniowego (sił kohezji) cieczy. Ciecz dąży do zwiększenia powierzchni kontaktu z ciałem stałym i rozplywa się wówczas po możliwie największej jego powierzchni (w przypadku naczyń objawia się to tworzeniem menisku wklęsłego). W przeciwnym razie siły kohezji cieczy są większe i zamiast rozplywać się na badanej powierzchni, ciecz skupia się w bryłę o najmniejszej powierzchni styku z podłożem, w kroplę.

Zwilżalność można przedstawić poprzez pomiar kąta zwilżania (kąt graniczny, kąt przylegania) oznaczany symbolem  $\theta$ . Kąt graniczny może służyć do wyliczenia swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma$ ), napięcia powierzchniowego ( $\sigma$ ) i pracy adhezji. Kąt ten powstaje na styku trzech faz – gazowej, ciekłej (kropli cieczy pomiarowej) i ciała stałego (badanej powierzchni), z których każda charakteryzuje się pewną wartością  $\sigma$  [32].

Idea pomiaru kąta zwilżania oparta jest na równaniu Younga z 1805 roku, wiążącego kąt zwilżania z napięciami powierzchniowymi na styku trzech faz (**Rys. 6**) [33]:

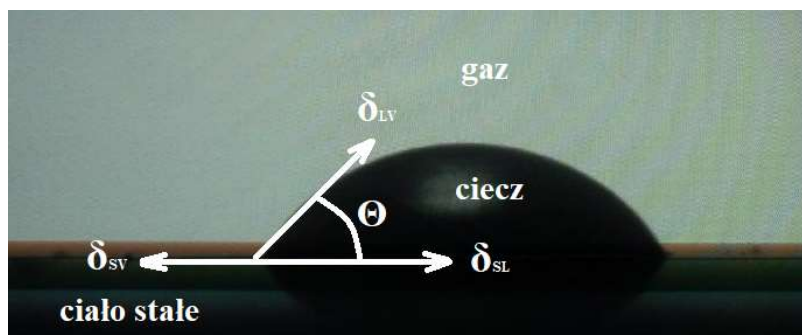
$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos\theta \quad (4)$$

Oznaczenie:

$\sigma_{SV}$  napięcie powierzchniowe ciała stałego (S) w równowadze z parą nasyconą cieczy (V),

$\sigma_L$  napięcie powierzchniowe cieczy (L) w równowadze z parą nasyconą tej cieczy,

$\sigma_{SL}$  międzyfazowe napięcie powierzchniowe ciała stałego i cieczy.



Rys. 6. Kropla wody na powierzchni polipropylenu

Równanie Younga zawiera dwie mierzalne wartości – kąt zwilżania  $\theta$  oraz charakterystyczną dla danej cieczy pomiarowej wartość  $\sigma_L$ . Brakujące wartości wyznacza się poprzez pomiar tej samej powierzchni ciała stałego przy użyciu cieczy pomiarowych o znanych wartościach  $\sigma_L$ .

W procesie izotermicznym, zgodnie z teorią Gibbsa, przy założeniu jednowymiarowości, wektory napięcia powierzchniowego można zastąpić skalarami swobodnej energii powierzchniowej i po przekształceniu kąt zwilżania można określić jako:

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (5)$$

S.A. McCarthy [34] wyróżnia cztery charakterystyczne punkty zwilżania:

$\theta = 0^\circ$ , gdy występuje rozplątanie cieczy na powierzchni ciała stałego,

$\theta = 0 \div 90^\circ$  kiedy ciecz nie rozpląta się, ale występuje zwilżanie,

$\theta = 90 \div 180^\circ$  w przypadku niedostatecznej zwilżalności,

$\theta = 180^\circ$ , przy którym powierzchnia nie ulega zwilżaniu. Przypadek ten nie występuje w przyrodzie.

Na kąt zwilżania ma szereg czynników: temperatura, ciśnienie, wilgotność powietrza, współczynnik sprężystości wzdłużnej i czas relaksacji badanego materiału, chropowatość i zanieczyszczenie powierzchni, skład chemiczny warstwy wierzchniej, rodzaj cieczy pomiarowej, rozmiary naniesionej kropli [27, 35, 36].

Wśród tych parametrów niejednorodność chemiczna i chropowatość powierzchni powodują największe zaburzenia pomiarowe. Woda łatwo rozpląta się po gładkiej powierzchni, ale gdy napotka wzniesienie i nie zdoła go pokonać, zatrzyma się przed nim, zmieniając swoją geometrię. Czynniki te mają znaczenie, gdy różnica sum wysokości

wzniesień i dołów jest większa niż 0,1-0,5  $\mu\text{m}$ . Chropowatości nie można łatwo wykluczyć poprzez zwykłe oczyszczenie powierzchni. Wenzel [37] twierdził, że chropowatość powoduje obniżenie rzeczywistego kąta zwilżania zgodnie z charakterem chemicznym podłoża (**Rys. 7**). Pod wpływem chropowatości kąt zwilżania materiałów hydrofobowych obniża się, natomiast hydrofilowych.



**Rys. 7.** Zwilżanie powierzchni: a) rzeczywistej, posiadającej wgłębienia, b) wyidealizowanej, gładkiej

Aby zminimalizować wpływ chropowatości powierzchni na wynik pomiaru kąta zwilżania, Wenzel wprowadził poprawkę do chropowatości za pomocą równania:

$$\cos\theta_m = r \times \cos\theta_Y \quad (6)$$

Oznaczenie:

$m$  - rzeczywisty kąt zwilżania,

$Y$  - kąt zwilżania dla wyidealizowanej, gładkiej powierzchni,

$r$  - współczynnik chropowatości, który wynosi 1 dla gładkiej powierzchni i zwiększa się dla powierzchni chropowatych.

Wiele parametrów zaburza rzeczywisty rezultat badania kąta zwilżania. Z tego powodu zamiast standardowego pomiaru statycznego, pozwalającego na obliczenie swobodnej energii powierzchniowej, przeprowadza się dynamiczny pomiar kąta zwilżania. Umożliwia on pomiar kąta zwilżania całej badanej powierzchni próbki podczas zwiększania objętości użytej cieczy lub zanurzania próbki (kąt napływu - *advancing contact angle*) oraz przy usuwaniu cieczy lub wyciągnięciu próbki (kąt cofania - *receding contact angle*).

Jednak nawet przy dużej staranności, manualny pomiar kąta zwilżania przy użyciu goniometru obarczony jest dużym błędem wynoszącym  $\pm 2^\circ$ . W przypadku pomiaru automatycznego z kontrolą zmiany kąta zwilżania w czasie, można obniżyć tolerancję do wartości  $\pm 0,2^\circ$  [38].

### 3.1. Metody pomiaru kąta zwilżania

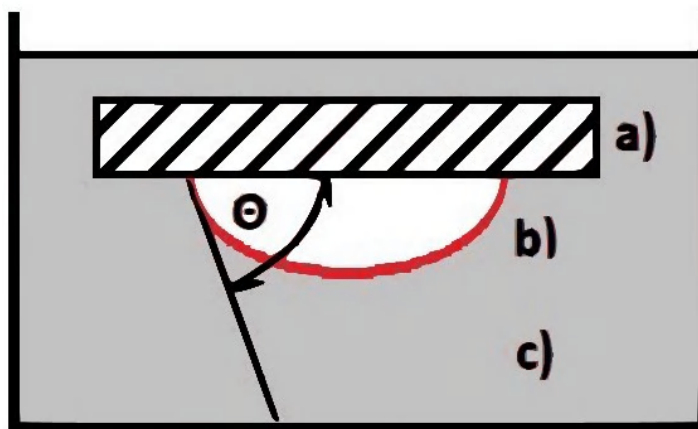
Pomiar kąta zwilżania zawsze będzie obarczony błędem wynikającym z konieczności użycia cieczy pomiarowej do jego zmierzenia. Oddziaływanie cieczy z podłożem może mieć charakter chemiczny (zmiany chemiczne, przemieszczanie łańcuchów polimeru, pęcznienie, rozpuszczanie), ale również fizyczny (wnikanie cieczy do porów i wgłębień, wiązania Van der Waalsa, siła grawitacji). Często sam materiał badawczy stanowi utrudnienie podczas pomiaru kąta zwilżania. Może on występować w postaci włókna, proszku, być superhydrofobowy jak w przypadku liścia kwiatu lotosu (kąta zwilżania wodą powyżej  $140^\circ$ ) lub superhydrofilowy np. w przypadku folii aluminiowej (kąta zwilżania poniżej  $3^\circ\text{C}$ ).

Z tego powodu opracowano wiele sposobów pomiaru kąta zwilżania, spośród których w praktyce wykorzystuje się cztery: siedzącej kropli [9], pęcherzyka powietrza [39], geometryczną [40] i płytki Wilhelmy'ego [41].

Metoda siedzącej kropli jest spośród nich najszybsza w wykonaniu i dzięki temu najbardziej popularna. Pomiar polega na wyznaczeniu kąta zwilżania za pomocą goniometru lub kamery, które określają wysokość i średnicę kropli. Metoda ta nie uwzględnia jednak oddziaływań grawitacyjnych, które powodują spłaszczenie kropli. Najczęściej do pomiarów stosowane są dwie ciecze: polarna (woda, gliceryna) i niepolarna (dijodometan,  $\alpha$ -bromonaftalen). W odmianie igłowej tej metody powierzchnia kropli jest stopniowo zwiększana i zmniejszana poprzez pompowanie i wciąganie cieczy do strzykawki. Pomiar ten umożliwia ciągły pomiar dynamicznego kąta zwilżania: kąta napływu i cofania.

W przypadku metody pęcherzyka powietrza, próbka gładkiego materiału umieszczona jest prostopadle do siły wyporu cieczy pomiarowej o znanym napięciu powierzchniowym. Na spodzie płytki za pomocą mikrostrzykawki umieszcza się pęcherzyk powietrza lub kroplę cieczy o mniejszej gęstości niż ciecz pomiarowa (**Rys. 8**). Kąt zwilżania wyznacza się tak jak poprzednio, za pomocą kamery lub goniometru odejmując  $180^\circ\text{C}$  od uzyskanego wyniku. W metodzie tej nie występuje zjawisko obniżania kąta zwilżania pod wpływem działania siły grawitacji i jest ona przydatna szczególnie dla materiałów o powierzchni superhydrofilowej lub superhydrofobowej. Metodę tą wykorzystuje się również w badaniu paliw i produktów

przetwórstwa ropy naftowej oraz przedmiotów używanych w środowisku wodnym takich jak soczewki kontaktowe.



**Rys. 8.** Pomiar kąta zwilżania – metoda pęcherzyka powietrza [9]. a) podłoże, b) pęcherzyk gazu lub cieczy o odwrotnej zwilżalności, c) ciecz pomiarowa

Metoda geometryczna korzysta z dopasowania kropli cieczy do modelu: krzywej (metoda Bashfortha), elipsoidalnego lub kulistego. Dzięki zastosowaniu przybliżeń pomijany jest wpływ oddziaływania grawitacyjnego, a do obliczeń kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej brane są jedynie wartości wysokości i średnicy kropli oraz gęstości cieczy pomiarowej.

Metoda płytki Wilhelmy'ego polega na pomiarze zmiany masy próbki pod wpływem zanurzenia i wyciągania badanego materiału. Metoda ta umożliwia pomiar kąta zwilżania a częściej napięcia powierzchniowego próbek o nieregularnych kształtach jak włókna, wrzeciona, materiały chropowate. Przy opuszczaniu obliczany jest kąt napływu i przy podnoszeniu kąt cofania, które różnią się od siebie np. dla folii PE o 15-17°. W wyniku tej różnicy otrzymuje się histerezę kąta zwilżania dla całej badanej próbki umożliwiającą określenie jednorodności powierzchni pod względem chemicznym (gładkość histerezy) i wpływu chropowatości próbki na kąt zwilżania (wielokrotne zanurzenie). Ponadto umożliwia ona pomiar kąta zwilżania przy różnych prędkościach wyciągania próbki. Spośród opisanych metod, metoda płytki Wilhelmy'ego jest najbardziej precyzyjna, ale również czasochłonna.

#### 4. Interpretacja kąta zwilżania

Zostało opracowane wiele metod interpretacji kąta zwilżania w kontekście obliczania swobodnej energii powierzchniowej (SEP), jednakże jedynie kilka z nich stosowanych jest powszechnie do tej pory. Metody wykorzystujące dwie lub więcej cieczy pomiarowych: Fowkesa [42, 43], Van Ossa-Chaunhury'ego-Gooda [44-46], Owensa-Wendta [47] (OW - zwana też metodą Owensa-Wendta-Rabela-Kaelbe'a), Wu [48, 49], Zismana [50, 51], spośród których metoda OW zyskała największą popularność. Różnią się one rodzajami energii rozpatrywanymi w każdym pomiarze. Metody Fowkesa i Zismana dotyczą jedynie oddziaływań dyspersyjnych, Owensa-Wendta i Wu dodatkowo włączają składnik polarny do obliczeń, z kolei najnowsza metoda Van Ossa wyróżnia w składowej polarnej oddziaływanie kwasowo-zasadowe.

Zostały opracowane również szybsze metody pomiaru SEP wykorzystujące jedną ciecz pomiarową: metoda Neumanna [38, 52], metoda Robersona i metoda histerezy kąta zwilżania.

Ponadto w przemyśle, zwłaszcza przy aktywacji plazmowej, do szybkiego szacowania wartości SEP lub do sprawdzenia czystości powierzchni używane są testery w formie pisaków (*dyne pens*) lub tuszy (*inks*) zgodnie z ISO 8296. Zawierają one roztwory barwnika w rozpuszczalnikach (etanolowe, metanolowe lub formamidowe) o charakterystycznych napięciach powierzchniowych. Dostępne są pisaki lub tusze wskazujące wartości swobodnej energii powierzchniowej w zakresie  $16-105 \pm 2$  mN/m [53]. Sprawdzenie rozpoczyna się od naniesienia testera o najwyższej wskazanej wartości na badane podłoże. Rozdzielanie kropeł rozpuszczalnika świadczy o niedostatecznym zaktywowaniu powierzchni i konieczności sprawdzenia roztworu o niższym wskazaniu napięcia powierzchniowego. Dobranie cieczy o odpowiednim wskazaniu skutkuje uzyskaniem równomiernej, ciągłej warstwy. Testery nie powinny być stosowane, jeżeli reagują one z tworzywem lub gdy powierzchnia tworzywa jest zabrudzona.

Przy porównywaniu wyników swobodnej energii powierzchniowej należy brać pod uwagę zarówno polarność podłoża, rodzaj użytej cieczy pomiarowej jak i stosowaną metodę obliczeń. Porównywanie wyników różniących się pod tymi względami nie dostarcza żadnych informacji, a często prowadzi do nieporozumień.

##### 4.1. Metoda Fowkesa

Fowkes w 1962 roku jako pierwszy zauważył, że swobodna energia powierzchniowa składa się z sumy oddziaływań różnego pochodzenia: dyspersyjnych, polarnych,

wodorowych, indukcyjnych, kwasowo-zasadowych i innych. Stwierdził też, że oddziaływania powierzchniowe skorelowane są z oddziaływaniami budującymi strukturę chemiczną danego materiału. W obliczeniach SEP Fowkes ograniczył wymienione wcześniej oddziaływania jedynie do sił dyspersyjnych Londona, które nie uwzględniają innych interakcji molekularnych:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0,5} \quad (7)$$

Po połączeniu równania Fowkesa z równaniem Younga i założeniu, że  $\gamma_S^d = \gamma_S$ , powstaje równanie Younga-Fowkesa umożliwiające pomiar swobodnej energii powierzchniowej za pomocą cieczy niepolarnych:

$$\gamma_S^d = \left( \frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_L^2}{\gamma_L^d} \right) \quad (8)$$

Metoda ta umożliwia pomiar swobodnej energii powierzchniowej materiałów, w których składowa polarna jest pomijalnie mała, a dominują oddziaływania dyspersyjne. Wśród takich materiałów znajdują się nieaktywowane tworzywa sztuczne, w tym także poliolefiny. Jako materiał odniesienia stosowany jest poli(tetrafluoroetylen), którego połączenia adhezyjne powstają jedynie wskutek działania sił dyspersyjnych.

#### 4.2. Metoda Owensa-Wendta

Najbardziej popularną metodą obliczenia SEP dla tworzyw polimerowych jest metoda Owensa-Wendta, która korzysta z modelu średniej geometrycznej równania Goode'a [54]. Metoda ta ogranicza składowe energii powierzchniowej do sumy składowej polarnej ( $\gamma_S^d$ ) łączącej oddziaływania wodorowe, kwasowo-zasadowe, indukcyjne oraz składowej dyspersyjnej ( $\gamma_S^p$ ) określającej oddziaływania dalekiego zasięgu Londona.

Metoda Owensa-Wendta wymaga obliczenia kąta zwilżania dwóch cieczy- polarnej  $\cos \theta_p$  i niepolarniej  $\cos \theta_d$ . Wartości swobodnej energii powierzchniowej, składowej polarnej i dyspersyjnej cieczy pomiarowych są powszechnie znane i stabelaryzowane [55] (**Tabela 3**).



**Tabela 3.** Wartości składowych napięcia powierzchniowej cieczy pomiarowych

Ciecz pomiarowa	$\gamma_L$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Woda destylowana	72,8	21,8	51,0
Gliceryna 99%	64,0	34,0	30,0
Formamid 98%	58,0	39,0	19,0
Dijodometan 99%	50,8	50,8	0,0
$\alpha$ -Bromonaftalen 97%	44,4	43,7	0,9

Po podstawieniu danych pomiarowych i tabelarycznych możliwe jest rozwiązanie układu równań, z którego uzyskuje się składową polarną i dyspersyjną dla badanej powierzchni:

$$(\gamma_S^d)^{0,5} = \frac{\gamma_2(\cos\theta_d+1) - \sqrt{\frac{\gamma_2^p}{\gamma_1^p}} l_1(\cos\theta_p+1)}{2 \left( \sqrt{\gamma_2^d} - \sqrt{\gamma_2^p \frac{\gamma_1^d}{\gamma_1^p}} \right)} \quad (9)$$

$$(\gamma_S^p)^{0,5} = \frac{\gamma_1(\cos\theta_p+1) - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_1^d}}{2\sqrt{\gamma_1^p}} \quad (10)$$

Oznaczenie: indeksy p i d wskazują kolejno ciecz polarną (np. woda, gliceryna) i niepolarną (np. diiodometan)

#### 4.3. Metoda Wu

Wu przyjął założenia poprzedniej metody, jednakże przedstawił równanie Goode'a jako średnią harmoniczną oddziaływań dyspersyjnych  $\gamma_S^d, \gamma_L^d$  i polarnych  $\gamma_S^p, \gamma_L^p$ :

$$\gamma_L \frac{(1+\cos\theta)}{4} = \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (11)$$

Wyliczenie tego przybliżenia wymaga wykorzystania dwóch cieczy pomiarowych: polarnej i niepolarnej. Metoda Wu jest mniej popularna niż Owena-Wendta, ponieważ wartości uzyskiwane za pomocą średniej harmoniczej są mniej dokładne niż przy użyciu średniej geometrycznej.

#### 4.4. Metoda Van Ossa-Chaunhury'ego-Gooda

Metoda van Ossa jest jedną z najnowszych metod określania swobodnej energii powierzchniowej przeznaczona do badań układów biologicznych zawierających elektronoakceptorowe i elektrono-donorowe grupy funkcyjne. Oparta jest na założeniu, że wszystkie oddziaływania warstwy wierzchniej z cieczą pomiarową można sprowadzić do sumy oddziaływań dalekiego zasięgu Lifshitz-van der Waalsa ( $\gamma_i^{LW}$ ) (oddziaływania dyspersyjne, dipolowe, elektrostatyczne) oraz kwasowo zasadowych wynikających z teorii Lewisa ( $\gamma_i^{AB}$ ) (oddziaływania wodorowe, wiązania typu  $\pi$ - $\pi$  oraz wiązania donorowo-akceptorowe).

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (12)$$

Uwzględniając te oddziaływania, równanie Younga można sprowadzić do postaci:

$$(\gamma_S^{LW} \gamma_{Li}^{LW})^{0,5} + (\gamma_S^+ \gamma_{Li}^-)^{0,5} + (\gamma_S^- \gamma_{Li}^+)^{0,5} = \gamma_{Li} \frac{(1+\cos\theta_i)}{2} \quad (13)$$

Oznaczenie:

$i=1,2,3$ ...zastosowana ciecz badana

indeksy LW opisują swobodną energię powierzchniową wynikającą z sił Lifshitz-Van der Waalsa,

indeksy + i – dotyczą kolejno oddziaływań elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych wynikających z teorii kwasowo-zasadowej Lewisa.

Wartości ( $\gamma_L^{LW}$ ), ( $\gamma_L^-$ ) i ( $\gamma_L^+$ ) są znane, jednakże równanie posiada trzy niewiadome: ( $\gamma_S^{LW}$ ), ( $\gamma_S^+$ ) i ( $\gamma_S^-$ ), które można wyliczyć stosując trzy ciecze pomiarowe (dwie polarne i jedną niepolarną) najczęściej wodę, formamid lub glicerynę i diiodometan.

Metoda Van Ossa-Chaunhury'ego-Gooda jest obecnie jest to drugim po metodzie Owensa-Wentda najbardziej popularnym sposobem pomiaru SEP. Znajduje zastosowanie szczególnie przy charakteryzacji substancji silnie polarnych: białek, biopolimerów, materiałów nieorganicznych. Jednakże równanie wymaga wykonania precyzyjnych pomiarów, ponieważ niewielkie odchylenia w pomiarze kąta zwilżania lub niezgodność cieczy pomiarowych, powodują duże zmiany wyników doświadczalnych.

#### 4.5. Metoda Zismana

Służy do obliczenia tzw. krytycznej swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_C$ , które jest równe wartości napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowej ( $\sigma_L$ ), która tworzy z tym ciałem stałym kąt zwilżania równy  $0^\circ$  (powierzchnia całkowicie zwilżona). Wyznaczana jest ona na podstawie pomiarów kąta zwilżania wielu cieczy pomiarowych o znanym napięciu powierzchniowym w temperaturze pokojowej. Do badań wykorzystuje się niepolarne ciecze wzorcowe pochodzące z jednego szeregu homologicznego (np. alkanów). Na podstawie pomiarów wyznacza się wykres zależności zmierzonego kąta zwilżania  $\cos\theta$  badanych cieczy od ich znanego napięcia powierzchniowego  $\sigma$  [mN / m]. Wartości  $\cos\theta$  zbiegają się do  $\cos\theta = 1$ , który oznacza kąt zwilżania badanej powierzchni cieczą pomiarową  $0^\circ$ . Wartość ta nigdy nie zostanie osiągnięta, dlatego wyniki należy ekstrapolować do  $\cos\theta = 1$ , a to pozwala na wyliczenie  $\gamma_C$  ze wzoru:

$$\gamma_S = \frac{(b\gamma_C + 1)^2}{4b} \quad (14)$$

Oznaczenie:

b- współczynnik kierunkowy prostej

Metoda Zismana jest historycznie pierwszą metodą określania swobodnej energii powierzchniowej, jednakże w obecnych czasach nie zyskała uznania. Nie uwzględnia podziału SEP na składowe, dlatego dokładny wynik możliwy jest do uzyskania jedynie dla niepoddanych aktywacji, powierzchni niepolarnych. Z kolei stosowanie wielu cieczy pomiarowych, znacznie wydłuża czas określenia swobodnej energii powierzchniowej i sprawia, że sam pomiar staje się pracochłonny.

#### 4.6. Metoda Neumanna

Stosowanie wielu cieczy pomiarowych do obliczeń SEP jest pracochłonne, dlatego Neuman zaproponował jednocięzową metodę pomiarową. Była ona kilka razy poprawiana [52]. Ostatnia wersja opracowana została razem z D. Y. Kwokem [38]. Poniżej przedstawiono dwa ostatnie równania opracowane przez Neumanna i współników:

$$\left(\frac{\gamma_S}{\gamma_L}\right)^{0,5} e^{-\beta_1(\gamma_L-\gamma_S)^2} = \frac{(1+\cos\theta)}{2} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\gamma_S}{\gamma_L}\right)^{0,5(1-\beta_2(\gamma_L-\gamma_S)^2)} = \frac{(1+\cos\theta)}{2} \quad (16)$$

Równania te wykorzystują stałe  $\beta_1 = 0,0001247 \left(\frac{m^2}{mJ}\right)^2$  i  $\beta_2 = 0,0001057 \left(\frac{m^2}{mJ}\right)^2$ , które zostały eksperymentalnie obliczone metodą Newtona [52]. Metoda ta znacznie upraszcza sposób pomiaru swobodnej energii powierzchniowej oraz zmniejsza prawdopodobieństwo popełnienia błędu pomiarowego i obliczeniowego.

## 5. Malowanie i klejenie poliolefin

### 5.1. Poliolefiny

Pierwsza wzmianka o poliolefinach pochodzi z 1933 roku. Wówczas E. W. Fawcett i R. O. Gibson z laboratorium badawczego Imperial Chemical Company dokonali odkrycia polietylenu podczas sprawdzania możliwości zajścia reakcji chemicznych w warunkach wysokiego ciśnienia [56]. Po ponad 50-ciu nieudanych próbach, w piątek 24 marca 1933 roku Fawcett i Gibson rozpoczęli reakcję etylenu z benzaldehydem. Zadana temperatura wynosiła 170°C, a ciśnienie ustalili na 1900 atmosfer. Naukowcy pozostawili aparaturę na całą noc a ponieważ na drugi dzień ciśnienie spadło do 1800 atmosfer, podejrzewali niewielkie rozszczelnienie aparatury i ubytek gazu. Ponownie podnieśli ciśnienie do 1900 atmosfer i pozostawili przez weekend. W poniedziałek rano stwierdzili, że ciśnienie spadło z powodu wycieku całego benzaldehydu. Po zdemontowaniu aparatury Fawcett zanotował, że końcówka stalowej rury była pokryta woskowatym materiałem. Początkowo środowisko naukowe nie uwierzyło, że polimeryzacja etylenu jest możliwa i dopiero po dwóch latach woskową substancję opisano jako polietylen [57].

Polipropylen został odkryty dopiero w 1951 roku przez P. Hogana i R. L. Banksa pracujących w laboratorium badawczym The Philips Petroleum Company. Próbowali oni przekształcić gazowe produkty rafinacji ropy naftowej w paliwo ciekłe używając dostępnych już wtedy katalizatorów Natty: tlenku niklu domieszkowanego tlenkiem chromu [58]. Tym razem szybko dostrzeżono potencjał aplikacyjny spolimeryzowanego gazu. Komercyjna produkcja polipropylenu rozpoczęła się już 6 lat później, w 1957 roku.

Poliolefiny to produkty polimeryzacji prostych gazowych alkenów (etylen, propylen i dalsze homologi) lub alkinów (acetylen) w obecności katalizatorów, w wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Składają się one wyłącznie z atomów węgla i wodoru. Dzięki temu charakteryzują się znaczną kalorycznością sięgającą wartości opałowej 47 MJ/kg, podczas gdy kaloryczność węgla kamiennego wynosi jedynie 22-24 MJ/kg [59]. Ponadto poliolefiny są termoplastami, które mogą być wielokrotnie formowane pod wpływem temperatury bez znacznej zmiany ich właściwości fizycznych. Właściwość ta sprawia, że po okresie eksploatacji mogą być poddane recyklingowi i użyte ponownie.

Poliolefiny odznaczają się wysoką odpornością chemiczną - są nierozpuszczalne we wszystkich polarnych i większości niepolarnych rozpuszczalnikach. Posiadają niskie przewodnictwo cieplne i elektryczne, gęstość mniejszą od gęstości wody, są łatwe w formowaniu i odporne na warunki atmosferyczne, chociaż silnie skryształizowana struktura sprawia, że wykazują niewielką wytrzymałość na odkształcenia cieplne i uderzenia.

Nic dziwnego, że poliolefiny są najpopularniejszymi tworzywami sztucznymi obecnych czasów. W 2021 roku stanowiły 51,5% ogółu wyprodukowanych polimerów w ilości 201,2 Mt [2]. Poliolefiny stanowią rozległą gałąź polimerów obejmującą polimery liniowe, cykliczne, aromatyczne, kopolimery i terpolimery, ale wśród nich dominują polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS) oraz elastomery propylenowo-etylenowe. Wykorzystywane są we wszystkich gałęziach gospodarki, przede wszystkim w przemyśle opakowaniowym, budowlanym i samochodowym.

Mogą być stosowane samodzielnie, ale poprzez mieszanie z innymi poliolefinami zyskują unikalne właściwości. Jednakże ze względu na brak mieszalności z wieloma polimerami konstrukcyjnymi (PA, PC, PMMA) ich stopy z polipropylem często wymagają dodatku kompatybilizatora i z tego względu nie są popularne w przemyśle.

Najważniejszym stopem poliolefinowym są mieszaniny z elastomerem EPDM (terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy) ze względu na zwiększone właściwości sprężyste tego polimeru porównywalne do wulkanizowanych kauczuków. Mieszanina ta oznaczana jest często jako TPO (*thermoplastic polyolefins*). Jednak w przeciwieństwie do tradycyjnych gum, stopy z EPDM są odporne na działanie ozonu i UV oraz mogą być formowane wtryskowo. Dodatek tego składnika powoduje uplastycznienie twardych i skryształizowanych poliolefin, znacznie zwiększając wytrzymałość na uderzenia (udarność) oraz możliwość modyfikacji napełniaczami mineralnymi oraz poprawę skuteczności malowania i klejenia wskutek zwiększonej penetracji rozpuszczalnika.

Z kolei stop PP/LLDPE (liniowy polietylen o małej gęstości) nabywa cechy pamięci kształtu ze względu na zmagazynowane naprężenia wewnętrzne. Natomiast dzięki połączeniu polietylenu o niskiej gęstości (LDPE), liniowego polimeru LLDPE i kopolimeru etylenowo-norbornenowego udało się uzyskać folię o dobrych właściwościach barierowych, która pod względem przenikalności gazów jest w stanie zastąpić wielowarstwowy laminat [60].

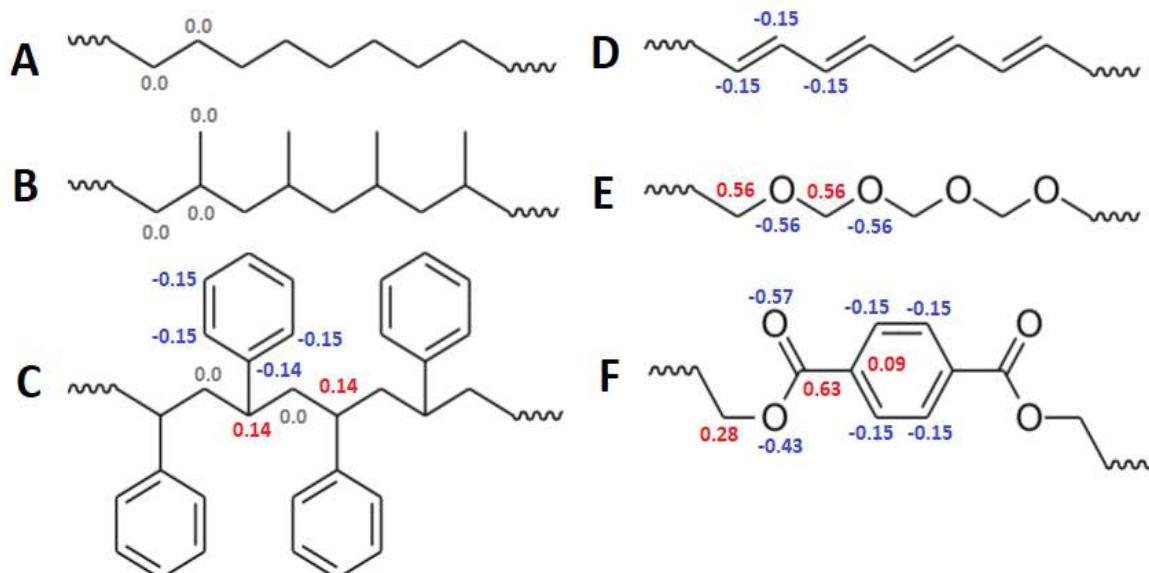
Polipropylen jest również częstą domieszką do PA-6, PA-66 lub PC w celu zmniejszenia pochłaniania wody i ceny całego stopu. Z kolei dodatek tych polimerów do polipropylenu zmniejsza jego skurcz przetwórczy, poprawia wygląd i stabilność wymiarową części oraz sprawia, że możliwe jest wykonanie przedmiotów o cieńszych ściankach przy zachowaniu tych samych właściwości mechanicznych.

## **5.2. Dlaczego poliolefiny są trudne w malowaniu i klejeniu?**

Struktura chemiczna poliolefin, w przeciwieństwie do polarnych polimerów, charakteryzuje się zerowym lub niewielkim momentem dipolowym wynikającym z braku cząstkowych ładunków elektrycznych skoncentrowanych na pojedynczych atomach (**Rys. 9**). Są to polimery hydrofobowe, niezwilżalne przez wodę oraz nierozpuszczalne dla większości rozpuszczalników organicznych. Niektóre poliolefiny posiadają pewien niewielki ładunek elektryczny wynikający z obecności struktur aromatycznych lub wiązań nienasyconych, jednakże jest on rozproszony na całą cząsteczkę i relatywnie mały w stosunku do polimerów zawierających heteroatomy wbudowane w strukturę chemiczną.

Niski moment dipolowy poliolefin powoduje, że są niereaktywne chemicznie, odporne na warunki atmosferyczne, na silne kwasy i zasady (**Rys. 9**). Wykonuje się z nich pojemniki na chemikalia, przydomowe szamba, zbiorniki fermentacyjne, kanistry na paliwo czy opakowania do żywności, których podstawowym zadaniem jest przechowywanie i ochrona zawartości.

Warto również zauważyć, że wraz z rosnącym ładunkiem elektrycznym zgromadzonym na atomach w makrocząsteczkach polimerów, rośnie ilość rozpuszczalników, które są w stanie je rozpuścić. Na przykład polistyren wykazuje znaczną odporność na kwasy i zasady, jednakże rozpuszcza go więcej organicznych rozpuszczalników niż polipropylen np. benzyna, tłuszcz i aceton. Odporność chemiczna maleje wraz ze wzrostem polarności polimeru, rośnie natomiast ilość rozpuszczalników powodujących pęcznienie i dalsze rozpuszczanie [61].



**Rys. 9.** Rozkład cząstkowych ładunków elektrycznych na poszczególnych atomach w polimerach (A – polietylen, B – polipropylen, C – polistyren, D – poliacetylen, E – politlenek metylenu, F- politereftalan etylenu)

Adhezja między poliolefinami a nakładanymi farbami i klejami zachodzi jedynie według teorii adhezji dyfuzyjnej. Polimery charakteryzujące się momentem dipolowym np. poli(tereftalan etylenu), poli(chlorek winylu) korzystają ponadto z innych mechanizmów adhezyjnych: adsorpcji fizycznej, chemicznej lub oddziaływań elektrostatycznych. Polimery zawierające skoncentrowany i silny ładunek elektryczny łatwo przyciągają inne cząsteczki, a następnie tworzą z nimi wiązania chemiczne. Klejenie i malowanie polarnych polimerów należą do stosunkowo łatwych procesów, nawet bez ich wcześniejszej obróbki powierzchniowej.

Ponadto poliolefiny charakteryzują się gładką i nieporowatą powierzchnią, niedostępną dla rozpuszczalników, która ogranicza powierzchnię właściwą zajmowaną przez klej. Rozwinięta powierzchnia właściwa polimerów wspomaga adhezję mechaniczną np. w przypadku drewna lub pianek polimerowych.

Pozostają zatem dwie możliwości zwiększenia przyczepności poliolefin: poprzez mechanizm adhezji dyfuzyjnej opisany szerzej w rozdziale 2.9 i 8.7. Nakładanie primerów lub sztuczne wytworzenie powierzchniowego ładunku elektrycznego, w wyniku wprowadzenia heteroatomów do ich struktury opisano w rozdziale 7 dotyczącym najważniejszych technik aktywacji powierzchniowej.

### 5.3. Poliolefiny w przemyśle samochodowym

Sektor samochodowy, po opakowaniowym i budowlanym zużywa najwięcej tworzyw sztucznych. W samochodach poliolefiny stanowią około 50% wszystkich tworzyw sztucznych [62, 63] i duża ich część zostaje poddana malowaniu lub klejeniu. Materiał polimerowy, z którego wykonuje się części samochodowe, występuje w postaci granulatu wzbogaconego o napełniacze i inne dodatki (**Tabela 4**), zwanego tworzywem sztucznym. Elementy kształtowane są za pomocą formy wtryskowej, do której włączany jest stop tworzywa sztucznego. W chłodniejszej formie stopione tworzywo ulega krystalizacji, zastygając w określonym kształcie.

W latach 90 ubiegłego wieku zwrócono uwagę na poliolefiny jako potencjalny zamiennik elementów stalowych samochodów. Używane są ze względu na ich korzystną cenę, niską palność, odporność na warunki atmosferyczne, niewrażliwość na wilgoć, niską gęstość właściwą, łatwość w formowaniu i możliwość recyklingu. Zastąpiły około 20% stosowanych wcześniej ciężkich stalowych elementów, zmniejszając wagę samochodu, ilość paliwa potrzebnego na przejechanie tej samej odległości, emisję CO<sub>2</sub> oraz poprawiając komfort jazdy. Ponadto są w stanie absorbować i szybko rozładowywać wibracje oraz głuszyć dźwięki.

Spośród wszystkich polimerów stosowanych w samochodach 37% stanowi polipropylen (**Rys. 10**), który łączy wytrzymałość mechaniczną, najniższą gęstość wśród litych polimerów (gęstość 0,91 g/cm<sup>3</sup>), elastyczność, odporność na temperaturę, stabilność wymiarową i niską cenę. W elementach wyposażenia samochodu polipropylen jest często napełniany różnymi dodatkami: talkiem, węglanem wapnia, włóknem szklanym i miką, które zmieniają jego właściwości docelowe jak i przetwórcze (**Tabela 4**).



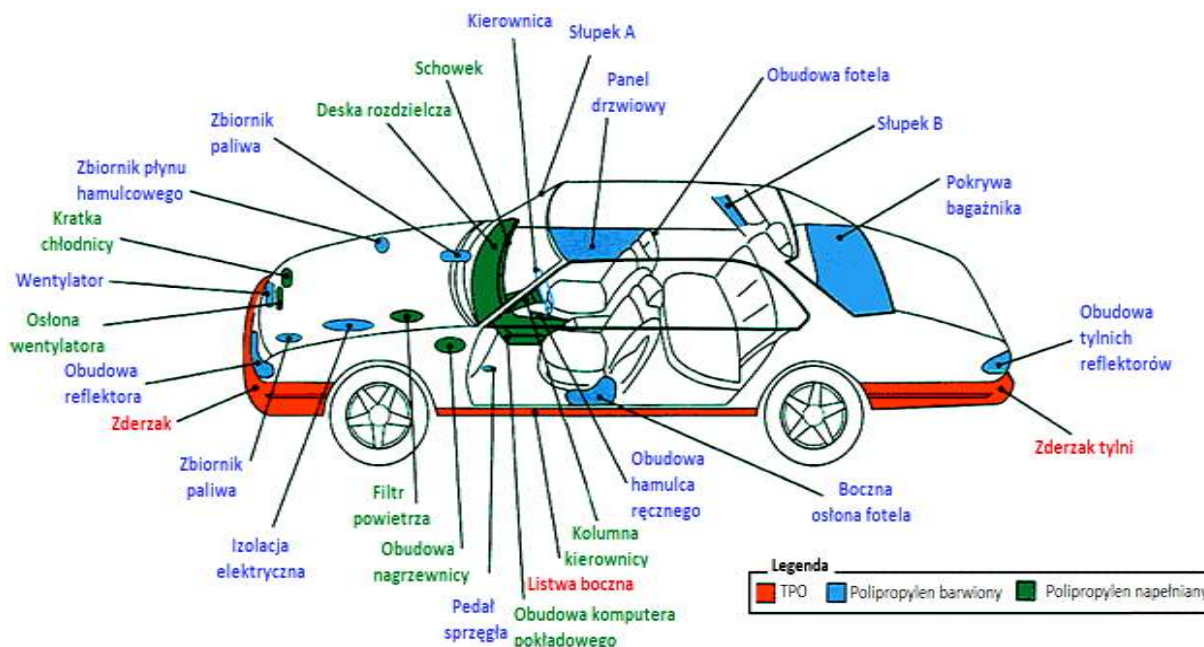
**Tabela 4.** Najczęściej spotykane dodatki do polipropylenu w przemyśle samochodowym [64]

Napełniacz	Masa względna* PP z 40% wag. napełniacza	Koszt względny*	Korzyści	Wykorzystanie w samochodzie
Talk	0,61	1,32	Zwiększona udarność, stabilność kształtu, odporność cieplna i na pęczanie, poprawa płynięcia tworzywa w formie.	Elementy deski rozdzielczej, układu chłodniczego, mocowanie wentylatorów, obudowy reflektorów
Węgiel wapnia	0,66	1,43	Zwiększona udarność, temperatura ugięcia pod wpływem nacisku, biodegradowalność, szybsze topienie i chłodzenie tworzywa, mniejszy skurcz termiczny i ścieralność.	Wszystkie części mogą być napełniane CaCO <sub>3</sub> bez znacznej zmiany właściwości poza wagą części
Włókno szklane	0,49	2,48	Większy moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie, na zginanie, twardość, właściwość tłumienia dźwięków.	Słupki A, B, osłony przeciwsłoneczne, podstawki na pojemniki, schowki, oparcia, podłogi
Mika	0,45	0,98	Znacznie zwiększona sztywność, podobna do stali. Wytrzymałość na zginanie, mniejszy skurcz termiczny, zdolność do relaksacji naprężeń, wygaszania płomienia i rozładowywania statycznego ładunku elektrycznego.	Obudowy wentylatorów, osłony silnika, obudowy lamp, elementy panelu drzwiowego, zbiorniki paliwa
*Stal = 1				

W ostatnich latach trwają badania nad nanokompozytami poliolefinowymi, które mogłyby wzmocnić ich właściwości wytrzymałościowe bez konieczności użycia znacznej ilości napełniaczy i przy zachowaniu niskiej ceny. Ciekawą opcję stanowią nanonapełniacze krzemianowe np. modyfikowany montmorylonit wchodzący w skład grupy krzemianów warstwowych. Składa się z trzech naprzemiennie ułożonych warstw związanych ze sobą słabymi wiązaniami Van der Waalsa: dwóch warstw tetraedrycznych kryształów SiO<sub>2</sub> i warstwy wewnętrznej utworzonej z oktaedrycznego kryształu MgO. Między warstwami znajdują się alkilowe sole amoniowe, które rozpychają je umożliwiając dostęp w to miejsce łańcuchów polimerowych [65]. Dodanie 3-5% wag. glinki skutkuje uzyskaniem efektu wytrzymałościowego takiego jak przy dodatku 30-90% wag. tradycyjnego napełniacza. Niski stopień napełnienia sprowadza się do otrzymania lepszych walorów wizualnych przygotowanych części, a ilość wydzielonego ciepła podczas spalania jest 50-75% niższa niż dla czystego polimeru.

Jednym z pierwszych zastosowań nanokompozytów w przemyśle samochodowym miało miejsce w 2001 roku, kiedy koncern General Motors ogłosił zastosowanie kompozytu poliolefinowo-montmorylonitowego w zewnętrznych częściach dwóch samochodów dostawczych GMC Safari i Chevroleta Astro.

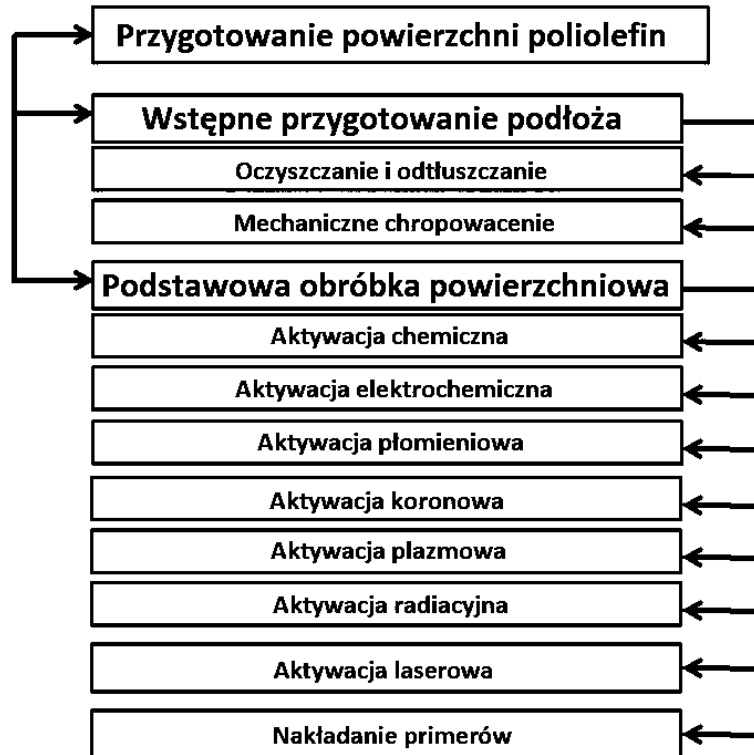
Oprócz nanoglinek, w plastikowych częściach samochodowych wykorzystuje się również nanorurki węglowe oraz amorficzną krzemionkę i sadzę, których zadaniem jest odprowadzanie statycznego ładunku elektrycznego ze zbiornika paliwa [66].



Rys. 10. Części samochodu wykonane z polipropylenu

#### 5.4. Przygotowanie powierzchni poliolefin przed procesami malowania lub klejenia

Bezpośrednie klejenie, malowanie, drukowanie, galwanizowanie czy laminowanie poliolefin skutkuje oddzieleniem się nałożonych warstw. Z tego względu należy poddać je procesowi przygotowania powierzchni, który obejmuje wstępne przygotowanie powierzchni, podstawową obróbkę powierzchniową (Rys. 11) lub nakładanie podkładów adhezyjnych (primerów), które mogą być używane alternatywnie lub wspomagająco przed lub po obróbce podstawowej [32].



**Rys. 11.** Przygotowanie powierzchni poliolefin do obróbki powierzchniowej

Wstępne przygotowanie poliolefin obejmuje oczyszczenie i odtłuszczenie powierzchni oraz mechaniczne chropowacenie. Procesy oczyszczania pozwalają usunąć dodatki migrujące na powierzchnię, smary i oleje stosowane w procesie przetwórczym oraz kurz i zanieczyszczenia powstałe podczas transportu i magazynowania, które w teorii Bikermana [28] nazywane są wspólnie słabą warstwą graniczną. Mechaniczne chropowacenie nie jest popularną metodą zwiększania przyczepności tworzyw sztucznych ze względu na zmianę wyglądu i geometrii powierzchni oraz konieczność mycia po tym procesie.

Kolejny etap, podstawowa obróbka powierzchni, polega na zmniejszeniu różnicy w zwilżalności aktywowanego podłoża i nakładanej warstwy malarskiej lub kleju, dzięki czemu zaczynają do siebie przylegać. Metody pozwalające uzyskać efekt aktywacji powierzchniowej można podzielić na: aktywację chemiczną, elektrochemiczną, płomieniową, koronową, plazmową (w tym plazma atmosferyczna i niskociśnieniowa) i radiacyjną (w tym działanie UV, promieniowanie gamma oraz użycie laserów) (**Rys. 11**). Niektóre z tych metod powodują również oczyszczenie i chropowacenie powierzchni co pozwala wyeliminować te etapy z procesu produkcyjnego. Aktywacja poliolefin metodą promieniowania gamma jest

możliwa, jednakże ze względu na wysoki koszt budowy akceleratorów nie jest opłacalna w przemyśle motoryzacyjnym.

Aktywacja powierzchniowa powoduje zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej podłoża poprzez jego powierzchniowe uszkodzenie. Łańcuchy polimerowe zostają rozerwane, a na nowych końcach łańcuchów powstają ugrupowania polarne zawierające heteroatomy: grupy karbonylowe (C=O), karboksylowe (C=O(OH)), nadtlennkowe (C-O-O\*) i wodoronadtlenkowe (C-O-O-H), aminowe (C-NH<sub>2</sub>). Przyjmuje się, że wartość SEP aktywowanej powierzchni przeznaczonej do drukowania powinna wynosić 38-40 mJ/m<sup>2</sup>, a do klejenia i laminowania 48-54 mJ/m<sup>2</sup>. Wartości SEP klejów i farb wodnorozpuszczalnych są jeszcze większe i wynoszą odpowiednio 44-50 mJ/m<sup>2</sup> i 54-56 mJ/m<sup>2</sup> [67], także aktywacja przed nakładaniem tych powłok powinna być jeszcze bardziej intensywna.

Na przykład w badaniach Brewis i Mathieson [68] wykorzystywali nieaktywowany polietylen o małej gęstości (LDPE), który charakteryzuje się brakiem składowej polarnej i częścią dyspersyjną wynoszącą 31,9 mJ/m<sup>2</sup>. Po obróbce płomieniowej składnik dyspersyjny pozostał niezmienny, natomiast zwiększył się wkład polarny do 8,0 mJ/m<sup>2</sup> i w rezultacie praca adhezji wzrosła dziesięciokrotnie.

Z kolei po zastosowaniu techniki plazmowania zaobserwowano dziesięciokrotny wzrost odporności złącza na ścinanie dla HDPE (zniszczenie kohezyjne polimeru po 1 min plazmy helowej), czterokrotny dla LDPE (zniszczenie kohezyjne polimeru po 1 min plazmy tlenowej) i ośmiokrotny dla PP (zniszczenie adhezyjne po 30 min plazmy tlenowej) [69].

Warto zaznaczyć, że zbyt wysoka wartość SEP możliwa do uzyskania metodami wyładowań koronowych, aktywacji plazmowej i płomieniowej może wpłynąć negatywnie na wytrzymałość uzyskanego połączenia ze względu na zbyt dużą rozbieżność między napięciem powierzchniowym silnie aktywowanego podłoża, a nakładanymi powłokami. Dzieje się tak zwłaszcza w przypadku klejów i farb rozpuszczalnikowych, których wartość napięcia powierzchniowego wcale nie jest tak wysoka (dla alkoholu etylowego 22,1 mN/m; octan etylu 23,6 mN/m; toluen 28,4 mN/m).

Aktywację powierzchniową można zastąpić metodą nakładania podkładów adhezyjnych (primerów), które nie powodują degradacji powierzchni. Zawierają one substancje aktywne zbudowane z części o różnym charakterze chemicznym. Dzięki temu wykazują kompatybilność zarówno względem hydrofobowego podłoża jak i polarnych powłok lakierniczych lub klejowych. Substancjami aktywnymi mogą być zarówno związki polimeryczne, jak i małocząsteczkowe, pochodzenia organicznego lub nieorganiczne.

Zazwyczaj primery nie zwiększają składowej polarnej SEP, wpływają natomiast na wzrost składowej dyspersyjnej.

Wybór rodzaju podstawowej obróbki powierzchni lub nakładania primerów zależy od wielu czynników:

- posiadanych urządzeń,
- ilości wolnej przestrzeni dla stanowiska,
- ceny zakupu i eksploatacji urządzeń lub cena zakupu substancji aktywującej,
- okresu eksploatacji urządzenia lub czas zużycia danej ilości substancji aktywującej,
- kształtu głowicy urządzenia i aktywowanej powierzchni,
- skuteczności, szybkości i trwałości aktywacji,
- rozmiaru aktywowanej powierzchni,
- wielkości produkcji.

## **6. Wstępne przygotowanie powierzchni**

### **6.1. Oczyszczanie i odtłuszczenie**

Tworzywa sztuczne stosowane w przemyśle samochodowym produkowane są zazwyczaj metodą wtrysku. Warstwa wierzchnia uzyskanych wyprasek wymaga jedynie usunięcia słabej warstwy granicznej złożonej z pozostałości smarów i olejów procesowych oraz pyłów i kurzu naniesionych podczas transportu i magazynowania. Jednakże nawet niewielka warstwa zanieczyszczeń może znacznie obniżyć skuteczność dalszej podstawowej obróbki powierzchniowej jak i obróbki właściwej.

Dla przykładu Brewis wykonał porównanie skuteczności aktywacji chemicznej dla oczyszczonej i nieoczyszczonej powierzchni HDPE uzyskując wytrzymałość złącz na ścinanie odpowiednio 17,6 Mpa i 12,7 Mpa (72% niższa wytrzymałość) [70].

Oczyszczanie jest procesem problematycznym ze względu na dodatkowe koszty, wydłużenie czasu produkcji oraz wpływ na środowisko lotnych związków organicznych. Ponadto duże znaczenie ma czas, który minął od oczyszczenia powierzchni, ponieważ już po kilku minutach powierzchnia tworzywa sztuczne elektrostatycznie przyciągają unoszące się zanieczyszczenia [71].

Ponadto rozpuszczalniki odprowadzają nagromadzony statyczny ładunek elektryczny, rozpuszczają obecne na powierzchni zanieczyszczenia, a niektóre z nich odpowiadają za

częściowe chropowacenie oczyszczanej powierzchni bez zmiany jej wyglądu, zmianę struktury krystalicznej oraz pęcznienie warstwy wierzchniej polimeru ułatwiające penetrację nakładanych substancji [72]. Ma i współpracownicy [73] stwierdzili znaczny wzrost szorstkości podłoża po myciu izopropanolem i następnie ksylenem powierzchni stopu PP/EBR (guma etylenowo-butyłowa). Wraz z chropowatością podłoża, wzrosła szerokość interfazy powstałej po nakładaniu primera.

Z braku dostępnych metod, czyszczenie rozpuszczalnikami może być jedynym procesem poprzedzającym klejenie lub malowanie poliolefin. Jednakże po tym etapie niezbędne jest suszenie powierzchni, ponieważ uwięzione na granicy faz rozpuszczalniki mogą sprawić, że nakładana warstwa farby czy kleju może stać się miękka i słabo przylegać.

W praktyce przemysłowej oczyszczanie i odtłuszczenie sprowadzają się do jednego procesu, wykorzystującego rozpuszczalniki lub detergenty. Wśród rozpuszczalników przemysłowych można wyróżnić: węglowodory chlorowane, alifatyczne i aromatyczne, alkohole oraz estry i ketony (**Tabela 5**).

Rozpuszczalnikami o najlepszych parametrach technologicznych są węglowodory chlorowane. Bardzo dobrze rozpuszczają zanieczyszczenia organiczne: smary i oleje; szybko odparowują, ich pary są niepalne i niewybuchowe a przy ich użyciu dochodzi do częściowego chropowacenia powierzchni [74, 75]. Wśród nich wymienić można chlorek metylu, chloroform, trichloroeten, tetrachloroeten, tetrachlorometan, chlorobenzen, trichloroetan, tetrachloroetan. Rozpuszczalniki te są dopuszczone do stosowania w procesach technologicznych, jednakże z powodu ich szkodliwości: rakotwórczości, toksyczności, właściwości narkotycznych, niszczenia warstwy ozonowej, możliwości akumulacji w glebach, osadach, żywych organizmach i długiego czasu rozkładu, są wycofywane z użytku [76]. Szczególnie niebezpieczny dla środowiska naturalnego jest stosowany na szeroką skalę trichloroetan, który dyfunduje do stratosfery i reagując z ozonem, przyczynia się do zmniejszenia grubości warstwy ozonowej.

**Tabela 5.** Oczyszczanie zanieczyszczeń przemysłowych za pomocą rozpuszczalników

Zanieczyszczenia	Węglowodory	Alkohole	Ketony i estry
Oleje do cięcia	+/-	+/-	+
Oleje antyadhezyjne do from	+	+/-	+
Woski	+	+/-	+/-
Smary	+	+/-	+
Żywice	+	+	+
Kleje	-	+/-	+/-
Odciski palców	-	+	+
Oleje silikonowe	-	-	-
+ całkowite oczyszczanie; +/- częściowe oczyszczanie; - nieskuteczne oczyszczanie			

Wśród popularnych rozpuszczalników znajdują się również węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Są to łatwopalne i wybuchowe ciecze jak heksan, heptan, cykloheksan, toluen czy izomery ksyłenu. Podobnie jak węglowodory chlorowane, bardzo dobrze odłuszczaają powierzchnię materiału, a po myciu szybko odparowują. Jednakże ich stosowanie wiąże się z koniecznością pracy w wydzielonych, dobrze wentylowanych pomieszczeniach z powodu ich właściwości wybuchowych i łatwopalności. Podczas mycia niepolarnymi rozpuszczalnikami węglowodorowymi znacznie wzrasta szorstkość poliolefin, która wpływa na penetrację zwilżonej powierzchni przez nakładane w kolejnych etapach substancje [73]. Węglowodory alifatyczne należą do najbardziej przyjaznych dla człowieka i środowiska rozpuszczalników. Posiadają najmniejsze ograniczenia dotyczące dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy i najniższe opłaty za korzystanie ze środowiska.

Obecnie w procesie odłuszczenia tworzyw sztucznych stosuje się w dalszym ciągu wspomniane wyżej substancje, jednakże wypierane są one przez mniej szkodliwe dla środowiska naturalnego, lecz często łatwopalne i drażniące alkohole: metanol, etanol, *n*-propanol, izopropanol, *n*-butanol; ketony: aceton, metyloetyloketon, cykloheksanon; estry: octan etylu, octan *n*-propylu, octan izopropylu, octan *n*-butylu octan amylu, maślan etylu; oraz mieszaninach węglowodorów jak benzyna ekstrakcyjna, benzyna lakowa, benzyna lekka. W przemyśle samochodowym najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem do odłuszczenia powierzchni poliolefin jest izopropanol. H. Brannon udowodniła, że przemywanie poliolefin polarnym izopropanolem skutkuje zwiększeniem szorstkości podłoża i przez to zwiększeniem jego powierzchni właściwej [77].

Trwają poszukiwania rozpuszczalników, które będą mogły zastąpić rozpuszczalniki chlorowane. Alternatywą są lotne bromoalkany jak 1-bromopropan, 2-bromopropan. Związki te są produkowane naturalnie, a ich oddziaływanie na warstwę ozonową jest mniejsze niż rozpuszczalników chlorowanych i fluorowanych. Mają one również minimalny wpływ na formowanie smogu miejskiego [78]. Innym zamiennikiem jest całkowicie biodegradowalny ester kwasu mlekowego – mleczan etylu. Posiada on właściwości czyszczące porównane do acetonu i toluenu, nie powoduje powstania korozji w przypadku metali i jest łatwy do odzyskiwania [79]. Zbliżone właściwości czyszczące do benzenu posiada monoterpren D-limonen, który znajduje się między innymi w pomarańczach. Z kolei ciekawą alternatywą dla ksylenu jest 1-chloro-4-(trifluorometylo)benzen, który mimo obecnych fluorowców w strukturze chemicznej jest klasyfikowany jako związek o niskim poziomie LZO (lotnych związków organicznych) oraz posiada podobną temperaturę wrzenia co ksylen [80].

Do czyszczenia powierzchni stosowane są również substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty) w połączeniu z roztworami alkalicznymi lub kwasowymi, które powodują emulgację znajdujących się na powierzchni lipidów i węglowodorów. Detale są zanurzane na kilka minut w kąpeli o temperaturze 70-90°C.

Rozpuszczalniki można stosować za pomocą przecierania, zanurzania, spryskiwania, otłuszczania w oparach lub w polu ultradźwięków.

Technika wycierania zapewnia dobre oczyszczenie powierzchni bez konieczności zakupu kosztownej aparatury. Jednakże obecność człowieka w tym procesie wiąże się z ryzykiem ominięcia procesu czyszczenia lub jego niedokładnego wykonania. W przemyśle dostawców plastikowych części samochodowych ten sposób czyszczenia jest najbardziej popularny.

Metoda zanurzania w kąpielach zawierających detergenty używana jest w galwanizacji tworzyw sztucznych. W procesie tym plastikowe elementy przechodzą przez etapy nakładania kolejnych warstw metalicznych, a po każdym z nich następuje proces mycia. Bardzo efektywną odmianą mycia z użyciem detergentów jest stosowanie podczas tego procesu ultradźwięków z jednoczesnym ruchem oczyszczanych przedmiotów [81].

Metoda spryskiwania jest bardzo skuteczna ze względu na efekt chropowacenia uzyskany podczas uderzania kropli rozpuszczalnika o czyszczony materiał. Zanieczyszczane rozpuszczalniki spływają do zbiornika, w którym prowadzone jest ich oczyszczenie. W tej metodzie często stosuje się tetrachloroetylen oraz trichloroetylen, których pary nie są łatwopalne ani wybuchowe.



Oczyszczanie w parach rozpuszczalników to atrakcyjna metoda odłuszczenia dużej ilości elementów w jednym momencie. Polega ona na ogrzewaniu pojemnika zawierającego rozpuszczalnik przez około 30 sekund. Kiedy dojdzie do kontaktu gorących oparów rozpuszczalnika z relatywnie chłodną powierzchnią, następuje kondensacja gazu, który rozpuszcza zanieczyszczenia powierzchniowe. Skroplona mieszanina trafia z powrotem do pojemnika. Rozpuszczalnik paruje w określonej temperaturze i z tego powodu przedmioty oczyszczane są zawsze przy użyciu czystego rozpuszczalnika. W przemyśle motoryzacyjnym metoda ta nie zyskała popularności, ponieważ zastosowanie gorących par rozpuszczalników w kontakcie z przedmiotami wykonanymi z tworzyw sztucznych może powodować zmiany wizualne oczyszczanych przedmiotów [74, 75].

## **6.2. Obróbka mechaniczna**

Przedmioty z tworzyw sztucznych otrzymane w procesie wtryskowym charakteryzują się często gładką, nieporowatą powierzchnią. Z tego powodu substancja klejąca nie może powiększyć powierzchni kontaktu między dwoma łączonymi materiałami. Z drugiej strony, jeżeli klej nie jest w stanie zwilżyć powierzchni, może dojść do zamknięcia porów bez ich wypełnienia. W tym przypadku dojdzie do zmniejszenia przyczepności, wskutek ograniczenia powierzchni kontaktu [82].

Obróbka mechaniczna, poprzez fizyczne zdzieranie i chropowacenie, odpowiada za częściowe usunięcie wierzchniej warstwy zanieczyszczeń i oligomerów, zmianę geometrii materiału podstawowego, rozwinięcie powierzchni poprzez tworzenie porów i wgłębień oraz promowanie adhezji mechanicznej poprzez fizyczne zakotwiczenie jednego materiału w drugim. Z drugiej strony powoduje obniżenie wytrzymałości tworzywa sztucznego, zmianę wyglądu wykonanych z niego przedmiotów oraz niesie konieczność mycia po procesie. Mechanicznemu chropowaceniu nie towarzyszą zmiany chemiczne w obrębie warstwy wierzchniej, jednakże wraz z rozwojem powierzchni właściwej, rośnie dyspersyjna składowa swobodnej energii powierzchniowej. Encinas i współpracownicy [83] zaobserwowali spadek kąta zwilżania diiodometanu z  $59^\circ$  do  $46,8^\circ$  po chropowaceniu powierzchni LDPE gruboziarnistym (P80) papierem ściernym. W kolejnym artykule wspominają również o niewielkim wzroście wytrzymałości złącz adhezyjnych, w których podłoża poddano wcześniej chropowaceniu [84]. Mechaniczne ścieranie może wspomagać inne techniki aktywacji powierzchniowej w osiągnięciu lepszych rezultatów klejenia i malowania [85].

Proces chropowacenia może przebiegać na mokro lub sucho poprzez tarcie przy użyciu papieru ściernego, obróbkę strumieniowo-ścierną, piaskowanie (kulki szklane, piasek, włókna szklane, mielone szkło), szlifowanie, polerowanie (proszki, pasty lub płyny ścierne zawierające drobiny SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diamentu, strąconego CaCO<sub>3</sub>), krioblastowanie (bombardowanie powierzchni suchym lodem CO<sub>2</sub>).

W przemyśle motoryzacyjnym metoda ta jest mało popularna ze względu na jej manualny charakter związany z pracochłonnością i małą dokładnością. Wydłużony czas cyklu produkcyjnego, wysokie koszty pracy, częsta wymiana materiału ściernego oraz mała skuteczność tej metody, ograniczają jej użycie w większej skali. Po skończonej pracy zostają drobiny materiału ściernego, tworzywa sztucznego i używanego narzędzia, które zmniejszają składową polarną swobodnej energii powierzchniowej. Ponadto duża chropowatość powierzchni może powodować wzrost koncentracji naprężeń wewnętrznych i w konsekwencji obniżenie wytrzymałości połączeń [82].

## **7. Podstawowa obróbka powierzchniowa**

Etap ten polega na nadaniu przyczepności podłożu poprzez praktyczne wykorzystanie teorii adhezyjnych, szczególnie teorii adsorpcji. Zazwyczaj polega na zwiększeniu składowej polarnej SEP przez oczyszczenie powierzchni i wytworzenie na niej aktywnych chemicznie grup funkcyjnych. Modyfikacja podłoża prowadzi do zminimalizowania różnic chemicznych między obrabianym materiałem a nakładanymi powłokami i klejami. Według teorii termodynamicznej taki układ dąży do fizysorpcji a następnie chemisorpcji z utworzeniem wiązań kowalencyjnych i wodorowych. Aktywacji powierzchniowej często towarzyszy chropowacenie podłoża, które poprzez tworzenie wgłębień, zwiększa powierzchnię kontaktu kleju, co według teorii mechanicznej przyczynia się do wzmocnienia połączenia ze względu na zakotwiczenie się jednego materiału w drugim. W przypadku polimerów o podobnej budowie chemicznej, w pewnych warunkach, może dojść do wzajemnego przenikania się makrocząsteczek zgodnie z teorią adhezji dyfuzyjnej. Tworzy się warstwa splątanych łańcuchów polimerowych, które poprzez dużą ilość oddziaływań dyspersyjnych między sobą, utrzymują wysoką wytrzymałość złącz. W złączach rzeczywistych efekty wszystkich teorii adhezyjnych przenikają się i łączą.

Rozwój metod podstawowej obróbki powierzchniowej poliolefin rozpoczął się około 1950 roku i związany był głównie z potrzebą zwiększenia przyczepności farb do folii polietylenowych w procesie drukowania. Kolejno rozwijano metody wyładowań koronowych,

aktywacji płomieniowej, zanurzenia w mieszaninie chromowej i działania gazowym chlorem aktywowanym światłem UV. Pierwsze trzy techniki zyskały szczególną popularność i były rozwijane później również dla polipropylenu. Do tej pory wyładowania koronowe są najbardziej użyteczną metodą do aktywacji folii, natomiast aktywacja płomieniowa stosowana jest dla przedmiotów trójwymiarowych. Ze względu na zanieczyszczenie środowiska, aktywacja w mieszaninie chromowej jest obecnie wycofywana.

Aktywacja powierzchniowa powoduje przede wszystkim wzrost składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej, wyrównując różnicę napięć powierzchniowych łączonych materiałów. Czasami dochodzi do nadmiernej aktywacji np. przy metodzie plazmowej. Wówczas podłoże poddane przygotowaniu staje się bardziej hydrofilowe niż nakładany klej lub warstwa malarska, przez co rośnie różnica napięć powierzchniowych łączonych materiałów i drastycznie spada przyczepność podłoża.

Intensywność aktywacji wzrasta szczególnie w obszarach amorficznych, które poprzez luźniejszą strukturę posiadają zwiększoną powierzchnię kontaktu z medium aktywującym. Z drugiej strony w polimerach o mniejszej krystaliczności powierzchnia ulega szybszej dezaktywacji z powodu ułatwionej dyfuzji utlenionych makrocząsteczek w głąb matrycy. Podczas aktywacji powierzchniowej dochodzi często do wizualnych zmian próbek: degradacji materiału, tworzenia wżerów i porów, zmiany połysku i barwy co może wywołać wrażliwość na starzenie i zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej materiału.

### **7.1. Aktywacja chemiczna**

Poliolefyny to grupa polimerów niezwykle odpornych chemicznie. Wprowadzenie jakichkolwiek zmian na ich powierzchni za pomocą środków chemicznych wiąże się z użyciem niebezpiecznych, często żrących, toksycznych czy rakotwórczych substancji. Jednakże ze względu na wysoką skuteczność, wydajność i niską cenę, metoda chemiczna ciągle jest jedną z najpopularniejszych technik zwiększania zwilżalności polimerów. Obróbka ta wiąże się ponadto ze zmianami w wyglądzie aktywowanych materiałów, pojawieniem wytrąceń, zmianą masy, zwiększeniem porowatości i podatności powierzchni na warunki atmosferyczne, wykorzystaniem dużej ilości wody i obciążeniem środowiska szkodliwymi odpadami [86, 87]. Szczególnie narażone na atak czynnika utleniającego są amorficzne obszary polimeru, które powstają wokół napelnaczy i dodatków stosowanych do tworzyw sztucznych. Ponadto po etapie aktywacji chemicznej musi nastąpić proces neutralizacji substancji chemicznych podczas mycia oraz suszenie.

Jednakże rozwój technologii oraz zasad zielonej chemii spowodował, że obecnie wśród metod aktywacji chemicznej poliolefin można spotkać również sposoby bezpieczne i nieszkodliwe dla środowiska, opisane w dalszej części rozdziału.

W metodzie tej substancje chemiczne są wprowadzane na powierzchnię poliolefin poprzez spryskiwanie powierzchni lub zanurzanie w roztworze. Spryskiwanie jest preferowane, ponieważ zużywane są wówczas mniejsze ilości substancji oraz w pewnym stopniu można kontrolować obszar aktywacji. Ważnymi czynnikami podczas obróbki chemicznej są temperatura (60-90°C), stężenie kąpieli trawiącej oraz czas działania (kilkadziesiąt sekund to kilkunastu minut).

Podczas modyfikacji chemicznej, poliolefiny są chropowaczone i utleniane przy użyciu różnych substancji. Wśród najbardziej popularnych metod chemicznych można wymienić stosowanie: mieszaniny chromowej ( $K_2Cr_2O_7 : H_2SO_4 : H_2O$ ) [88], związków manganu ( $KMnO_4$  w  $HCl$  lub  $HNO_3$ ) [86],  $SO_3$  w stężonym kwasie siarkowym (oleum) [89], 30%  $H_2O_2$  [88] i nadsiarczanu amonu  $(NH_4)_2S_2O_8$  [90]. Spośród wymienionych metod najbardziej skuteczna jest aktywacja za pomocą  $KMnO_4$  podczas kąpieli w 60°C przez okres czasu kilkudziesięciu sekund. Do aktywacji chemicznej stosowane są również inne żrące substancje: dymiący kwas azotowy [91], roztwór bromu [92] i stężone kwasy mineralne m.in. kwas fosforowy, kwas chlorowy, chlorowodorowy i chlorosulfonowy [93, 94]. Powodują one zrywanie wiązań chemicznych między atomami węgla i wodoru i podstawienie w ich miejsce grup funkcyjnych nadających powierzchni zwilżalność:  $C=O$ ,  $C-OH$  i  $-SO_3H$ .

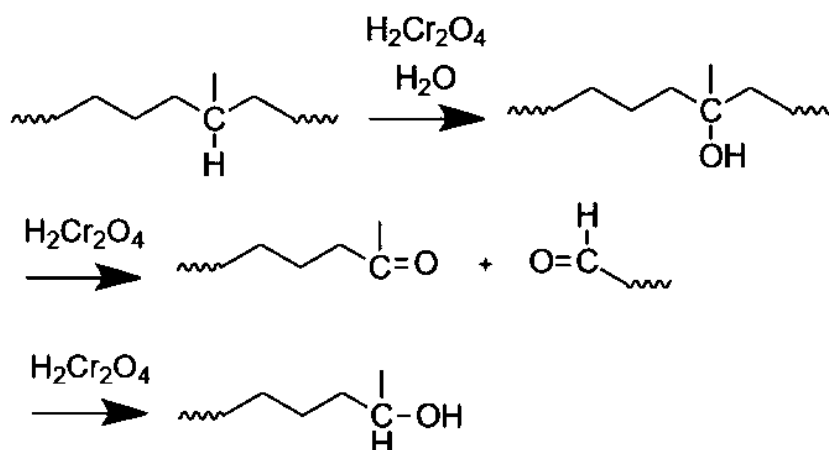
Azimi i Asselin [94] sprawdzali wpływ 6-ciu mocnych kwasów na powierzchnię HDPE. Próbki zanurzano w roztworze kwasu o temperaturze 60°C przez 20 min. Dla nieaktywowanej powierzchni polimeru uzyskano kąt zwilżania wodą 94° (3,67 MPa wytrzymałości na oddzieranie), zastosowanie  $HNO_3$  nie zmieniło kąta zwilżania (5,33 MPa),  $HCl$  o 3° (5,46 MPa),  $HClO_4$  o 6° (5,69 MPa),  $H_2SO_4$  o 8° (6,08 MPa),  $H_2Cr_2O_7$  o 14° (10,41 MPa). Największym zaskoczeniem był  $HSO_3Cl$ , który zmniejszył kąt zwilżania aż o 65° (15,39 MPa).

Favaro i współpracownicy [86] wykazali, że największe znaczenie podczas obróbki poliolefin roztworem  $KMnO_4/HCl$  ma stężenie składników. Zmiana stężenia z 0.05/0.10% na 0,25/0,50% spowodowała zmianę kąta zwilżania dla HDPE z 92° dla nieaktywowanego podłoża, do 81° dla pierwszego stężenia i 71° dla drugiego zachowując stałe warunki temperatury roztworu 25°C i czasu aktywacji 2h.

Akand i współpracownicy [92] zanurzali włókna PP w mieszaninie chromowej i używali ich jako fazę rozpraszającą betonu. Zaobserwowano wzrost wytrzymałości na zginanie betonu o ponad 30% względem betonu wzmocnionego nieaktywowanymi włóknami.

Blais i współpracownicy [95] traktowali próbki LDPE mieszaniną chromową uzyskując zmianę kąta zwilżania wodą z 80° do 60° i wzrost wytrzymałości na oddzieranie próbek z 450 g/cm do około 1900 g/cm w ciągu 100 sekund w temperaturze 70°C.

Aktywacja chemiczna powoduje w poliolefinach odszczepienie wodoru z wiązania C-H, wprowadzając na jego miejsce grupę hydroksylową –OH. Dalszy atak substancji utleniającej prowadzi do rozerwania wiązania C-C, a w miejscach rozerwania pojawia się grupa karbonylowa, karboksylowa lub nadtlenkowa (**Rys. 12**), z których najbardziej liczne są ugrupowania karboksylowe.



**Rys. 12.** Aktywacja chemiczna polipropylenu

Do aktywacji chemicznej poliolefin stosowane są również gazowe utleniacze:  $\text{F}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{ClF}$  i  $\text{ClF}_3$ . Ze względu na wysoką energię wiązania C-F w stosunku do wiązania C-H, fluor ulega natychmiastowej i trwałej substytucji do poliolefin w miejsce wodoru związanego z węglem. Wywołuje także sieciowanie łańcuchów polimerowych, zwiększając właściwości barierowe folii [96]. W przeciwieństwie do roztworów, w aktywacji gazowej próbki nie zachodzą widoczne zmiany powierzchniowe, natomiast różnice w chropowatości można zauważyć dopiero w skali mikro. Ponadto próbki po aktywacji fluorem są grubsze i cięższe z powodu większego promienia atomowego i masy atomowej fluoru (0,147 nm; 18,99 g/mol) względem wodoru (0,120 nm; 1,01 g/mol) [97], charakteryzują się mniejszą palnością, są bardziej wytrzymałe oraz posiadają zwiększone właściwości antybakteryjne.

Aktywacja gazowa przebiega bardzo szybko, skutecznie i przy niskim stężeniu substancji gazowej. Skuteczność tej metody porównywalna jest do aktywacji w mieszaninie chromowej [90]. Dodatek tlenu do mieszaniny aktywującej zwiększa dodatkowo efekt aktywacji fluorem [98].

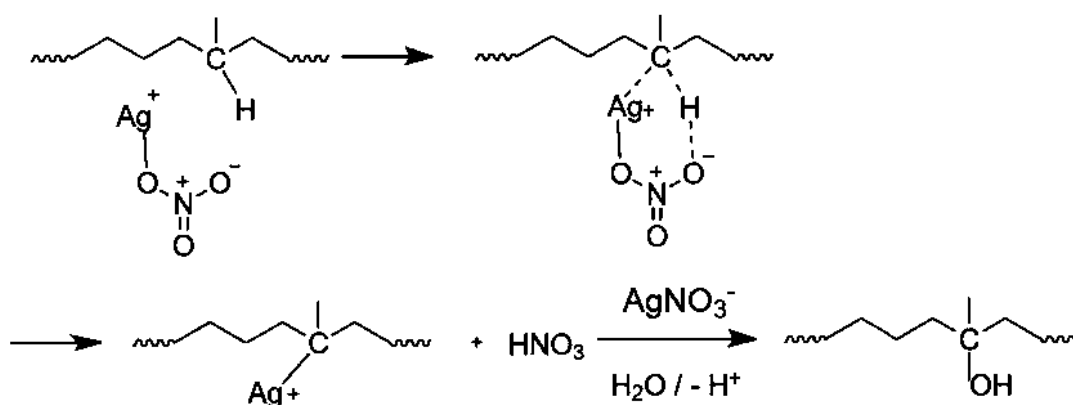
Ciekawą metodą jest działanie taniego, nietoksycznego i nieszkodliwego roztworu podchlorynu sodu  $\text{NaClO}$ , wchodzącego w skład komercyjnych wybielaczy do tkanin. Substancja ta w warunkach wodnych generuje rodniki hydroksylowe, które mają zdolność do odszczepienia wodoru w wiązaniu C-H. W miejsce wodoru zostaje podstawiony atom chloru, zwiększając przyczepność poliolefin. Wystarczy niewielki stopień podstawienia chlorem w celu uzyskania tego efektu. Reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej przez kilkadziesiąt godzin w celu uzyskania odpowiedniej przyczepności [99], ale wystarczy zwiększyć temperaturę do  $70\text{-}90^\circ\text{C}$  i dodać kwas octowy, żeby przyspieszyć ją do kilkadziesiąt sekund [100]. Podobne działanie wykazują również inne podchloryny np.  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ .

Do aktywacji chemicznej w łagodnych warunkach wykorzystywane są również pochodne sole i kompleksy metali takie jak: octan i acetyloacetoniany kobaltu, manganu, niklu, żelaza [101, 102]. Są one katalizatorami reakcji utleniania węglowodorów, ale znalazły również zastosowanie dla poliolefin. Szybkość tej reakcji zachodzi kilka razy szybciej dla polimerów taktycznych względem ataktycznych, co spowodowane jest zawadą przestrzenną [103]. Utlenianie zachodzi w podwyższonej temperaturze  $60\text{-}80^\circ\text{C}$  w warunkach wodnych, przy obecności kwasu octowego. Utleniają selektywnie powierzchnię poliolefin, wprowadzając niewielkie zmiany na powierzchni polimerów. Bergbreiter i wspólnicy [104] modyfikowali powierzchnię HDPE i PP przy użyciu pochodnych żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_{3,5}$  i  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}/\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CO}_2\text{H})$ . Związki żelaza ulegają utlenieniu do aktywnej formy  $\text{FeO}^{2+}$  zdolnej do interakcji z powierzchnią poliolefin. W ciągu kilku godzin w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  zaobserwowali spadek kąta zwilżania z  $108^\circ$  dla obu podłoży do odpowiednio  $94$  i  $96^\circ$ . Z kolei dla  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  w połączeniu z  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  uzyskali wysoką skuteczność malowania w ciągu 2,5 godziny aktywacji w  $70^\circ\text{C}$  [102].

## 7.2. Aktywacja elektrochemiczna

W obliczu wycofywania z użycia mieszaniny chromowej, w 1997 roku Brewis zaproponował elektrochemiczną metodę aktywacji powierzchniowej za pomocą roztworu  $\text{AgNO}_3$  [105, 106]. Do tego czasu sposób ten był wykorzystywany przy utylizacji niebezpiecznych substancji chemicznych np. fenolu, merkaptanu metylu, siarkowodoru [107].

Tworzywa sztuczne zanurzone są w rozcieńczonym kwaśnym roztworze  $\text{AgNO}_3$ . W procesie utleniania anodowego powstają jony  $\text{Ag}(\text{II})$ , które są silnymi utleniaczami zdolnymi do utleniania powierzchni poliolefin poprzez rodniki hydroksylowe powstałe z utleniania wody (**Rys. 13**). Jony srebra (II) są redukowane do jonów srebra (I), które z powrotem ulegają utlenieniu anodowemu. Zamknięty obieg sprawia, że srebro nie jest zużywane w tym procesie. Cały proces aktywacji trwa mniej niż minutę, przebiega w temperaturze pokojowej i przy zastosowaniu elektrody platynowej jako anody.



**Rys. 13.** Mechanizm elektrochemicznego utleniania polipropylenu za pomocą  $\text{AgNO}_3$

Reakcja zachodzi przez odszczepienie wodoru z meru propylenowego przy udziale rodnika azotanowego. Następuje przeniesienie elektronu z rodnika węglowodorowego na anodę lub inny rodnik azotanowy z utworzeniem karbokationu, który szybko reaguje dając alkohole i inne produkty tlenowe. Również inne sole o wysokim potencjale elektrochemicznym mogą być zastosowane jako elektrolity:  $\text{Ce}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  i  $\text{Mn}(\text{II})$  [107].

Po procesie elektrochemicznego utleniania obserwowany jest znaczny wzrost wytrzymałości złącz przygotowanych z udziałem PP i trochę mniejszy z udziałem PE. Mokhtari i współpracownicy [107] dokonali optymalizacji reakcji elektrochemicznego utleniania metodą Taguchiego. Przy optymalnym procesie gęstość prądu wynosi  $3 \text{ kA/m}^2$ , stężenie elektrolitu  $0,6\text{M AgNO}_3$  w  $7\text{M HNO}_3$  przy temperaturze  $24^\circ\text{C}$  i czasie 10 min z czego największe znaczenie ma stężenie  $\text{AgNO}_3$  i gęstość prądu, która wpływa na szybkość tworzenia się jonów  $\text{Ag}(\text{II})$ .

Aktywacja elektrochemiczna może skutecznie konkurować z metodami chemicznymi. Urbaniak-Domagala [108] porównała aktywację chemiczną przy użyciu  $3\text{M HNO}_3$ ,  $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ , nasyconego roztworu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  w  $70\% \text{H}_2\text{SO}_4$ , elektrochemiczną aktywację  $\text{AgNO}_3$

i naświetlanie promieniowaniem UV. Spośród wszystkich metod, jedynie aktywacja w kwasie chromowym była skuteczniejsza niż metoda elektrochemiczna. Z kolei inne badania wskazują, że aktywacja elektrochemiczna PP/EPDM stosowanego w zderzakach, listwach bocznych i wycieraczkach jest skuteczniejsza o 20,7% od metody płomieniowej (odpowiednio 1007 i 798 kPa w teście oddzierania powłoki lakierniczej zgodnie z ASTM D5179), podczas gdy wartość SEP aktywowanych części wzrosła z 41 mJ/m dla aktywacji płomieniowej do 47,3 mJ/m dla elektrochemicznej [109].

### **7.3. Aktywacja płomieniowa**

Aktywacja płomieniowa to jedna z najstarszych metod zwiększających zwilżalność powierzchni polimerów. W przemyśle motoryzacyjnym jest równie często stosowana jak aktywacja chemiczna czy plazmowa, szczególnie przy procesach malowania przedmiotów trójwymiarowych o nieskomplikowanym kształcie i znacznej grubości np. zderzaków, klamer do pasów bezpieczeństwa, plastikowych elementów siedzeń.

Wśród zalet płomieniowania wymienia się: zdolność do osiągnięcia wysokiej wartości SEP (50-60 mJ/m<sup>2</sup>) w bardzo krótkim czasie (0,01-0,5s), stabilność aktywacji (brak zmian nawet 6 miesięcy po obróbce), łatwość w obsłudze aparatury, niskie zużycie energii elektrycznej i brak emisji szkodliwego dla zdrowia ozonu oraz mniejsza częstotliwość występowania słabej warstwy granicznej złożonej z zdegradowanych polimerów, która pojawia się zawsze po aktywacji metodami plazmowymi [110, 111]. Ponadto płomień oddziałuje z podłożem przez ułamek sekundy i z tego powodu nie zachodzą zmiany plastyczne obrabianego materiału.

Jednakże obecność otwartego ognia wymagającego ręcznej regulacji odległości od aktywowanej powierzchni, wrażliwość obróbki płomieniowej na zmiany warunków procesu, niejednorodność obróbki w przypadku części o nieregularnym kształcie, przyspieszona degradacja materiału, brak możliwości aktywacji elementów wrażliwych na ciepło, widoczne zmiany estetyczne podłoża po aktywacji (barwa, połysk) oraz znaczny spadek aktywności grup funkcyjnych w wyniku reakcji z zanieczyszczeniami [112] zmniejszają konkurencyjność tej metody.

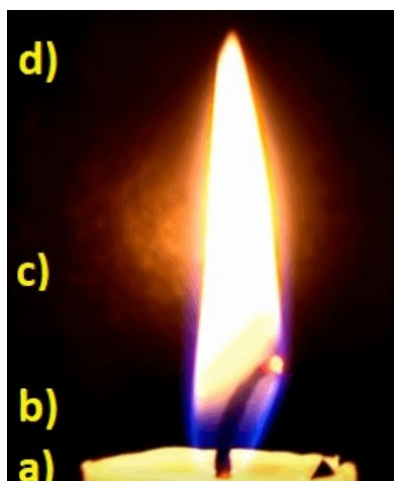
Egzotermicznym reakcjom utleniania paliwa często towarzyszy emisja światła widzialnego w postaci płomienia. Nie występuje on przy znacznym nadmiarze tlenu, ponieważ dochodzi wówczas do spalania całkowitego, bezpośrednio do CO<sub>2</sub>. Sukcesywne utlenianie kolejnych porcji paliwa utrzymuje ciągłość płomienia i wysoką temperaturę.



Temperatura zapłonu dla paliw przemysłowych jest niska i wynosi 630°C dla gazu ziemnego i 480°C dla propanu.

Płomień składa się z kilku stref różniących się temperaturą spalania, wyglądem, zawartością indywidualów chemicznych (**Rys. 14**), które zależą od składu mieszanki paliwowej. Spalanie węgla i drewna odbywa się z całkowicie, bez widocznego płomienia. Z kolei płomień świecy jest żółty z powodu zawartości niedopalonych fragmentów, które żarząc się, emitują promieniowanie. Kiedy temperatura płomienia spadnie, z powodu niewystarczających warunków do utleniania, powstaje dym, mieszanina cząstek stałych, sadzy i CO<sub>2</sub>. W przemyśle jako paliwo używane są lekkie węglowodory jak metan (gaz ziemny), acetylen, propan, butan oraz ich mieszanki, które palą się niebiesko-zielonym płomieniem przy niewielkim nadmiarze tlenu.

Strefa wstępnego spalania to najchłodniejszy obszar płomienia o niebiesko-czarnym kolorze. Dostarczenie ciepła powoduje wzbudzenie tlenu do jego wzbudzonej formy w postaci tlenu singletowego, który powoduje rozpad paliwa na rodniki i wydzielanie energii. W tej strefie znajdują się głównie rodniki wodorowe, które utleniają się do wody, utrudniając tworzenie puli rodników. W reakcjach między rodnikami powstają również cząsteczki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, które do dysocjacji wymagają wyższej energii i są źródłem rodników hydroksylowych w kolejnych obszarach płomienia. Niska temperatura i niewielka ilość reaktywnych indywidualów chemicznych sprawia, że obszar ten nie jest istotny dla aktywacji powierzchniowej.



**Rys. 14.** Profil płomienia świecy: a) paliwo, b) strefa wstępnego spalania, płomień ciemnoniebieski, niska temperatura do 800°C, nieliczne rodniki wodorowe, c) strefa utleniania, płomień od niebieskiego do żółtego, temperatura ~1200°C, duże stężenie reaktywnych rodników oraz niedopalonego paliwa, d) strefa dopalania, bezbarwna, temperatura ~1400°C, duże stężenie reaktywnych rodników

W kolejnym obszarze płomienia, w strefie utleniania, reakcje zachodzą bardzo intensywnie, a ilość rodników rośnie. W przypadku stosowanego w przemyśle propanu temperatura w tym obszarze sięga do 2000°C, podczas gdy w 1700-1900°C pęka wiązanie C-H, obecne w poliolefinach [114]. Duże stężenie rodników powoduje, że obszar ten jest silnie utleniający, cenny dla skutecznej aktywacji płomieniowej.

Ostatnia strefa płomienia - dopalania zajmuje największą powierzchnię spośród opisanych i zawiera dużą pulę rodników. Temperatura tej strefy pozostaje wysoka ze względu na silnie egzotermiczne reakcje utleniania CO do CO<sub>2</sub> oraz powstawania rodników •OH z H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hayden i współpracownicy [113] stwierdzili, że maksymalna temperatura osiągnięta jest dopiero przy około 15 mm nad strefą wstępnego spalania i utrzymuje się na wysokości powyżej 50 mm. W tej strefie znajdują się reaktywne formy tlenu (•H, •O, •OH) oraz znacznie mniej jonów np. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oraz niedopalonych aktywnych form węglowodorów [114, 115]. Z tego powodu w niewielkiej odległości od końca świecącego płomienia, aktywacja płomieniowa jest nadal bardzo skuteczna.

Pod wpływem wysokiej temperatury i reaktywnych cząstek dochodzi do wygładzenia [116] i oczyszczenia powierzchni wskutek utlenienia lub spalania zanieczyszczeń takich jak smary, oleje, dodatki do tworzyw migrujące na powierzchnię [110]. Niektóre łańcuchy polimerowe ulegają rozerwaniu, a ich końce zostają utlenione. W ten sposób w warstwie 4-9

nm [117] polimeru pojawia się coraz więcej polarnych ugrupowań, które zmieniają charakter hydrofobowej powierzchni poliolefin. Garbassii współpracownicy [118] udowodnili, że w aktywacji płomieniowej dominują rodniki hydroksylowe, które stanowią 20-30% puli wszystkich rodników [119, 120]. Rodniki są odpowiedzialne są za odszczepienie atomu wodoru z wiązania C-H i formowanie grup tlenowych na aktywowanej powierzchni. Dla powłok adhezyjnych największe znaczenie mają grupy karboksylowe, które tworzą wiązania wodorowe z nakładanymi powłokami farb i klejów [110, 121].

Część rodników inicjuje także reakcje sieciowania oraz propagacji z węglowodorami znajdującymi się w fazie gazowej, które prowadzą do rozgałęzień przypowierzchniowych łańcuchów polimerowych. Łańcuchy polimerowe mogą zostać rozcięte w wyniku utleniania do tego stopnia, że odkładają się w postaci zaglomerowanych grudek małowcząsteczkowych oligomerów, tworząc słabą warstwę graniczną. Dzieje się tak szczególnie w przypadku polipropylenu, w którym rozcięte łańcuchy polimerowe blokują utlenianie niżej położonych makrocząsteczek, stąd zwykle w tym polimerze obserwuje się mniejszą skuteczność aktywacji płomieniowej niż w polietylenie [112].

Podczas aktywacji płomieniowej wiele parametrów posiada znaczny wpływ na jakość nakładanej powłoki adhezyjnej. Poniżej wymieniono najważniejsze parametry wpływające na efekty tej obróbki płomieniowej (**Tabela 6**).

### **Skład mieszanki paliwowo-powietrznej**

Najbardziej korzystna jest mieszanka uboga w paliwo, z niewielkim nadmiarem tlenu potrzebnego do całkowitego spalania paliwa. Im więcej paliwa znajduje się w mieszance, tym płomień staje się początkowo zielony, następnie żółty i ostatecznie czarny (niedopalone fragmenty paliwa), z kolei przy nadmiarze tlenu staje się zielonkawy, a im więcej tlenu niebieski. Im mniej paliwa w mieszance paliwowej, tym płomień staje się mniej widoczny, prawie przezroczysty. Z tego powodu poprzez obserwację barwy płomienia w szybki sposób można dobrać właściwe proporcje mieszaniny paliwowo-powietrznej.

Nadmiar powietrza w stosunku do paliwa przynosi wiele korzyści: niższe zużycie paliwa, maksymalna ilość reaktywnych rodników tlenowych przy powierzchni i stabilność płomienia [122]. Wartość stechiometryczna charakterystyczna jest dla każdego paliwa i określa w jakim stosunku molowym należy mieszać powietrze z paliwem, aby zostało ono spalone całkowicie. Badania pokazują, że dla gazu ziemnego najlepszy stosunek powietrza do paliwa wynosi 11-13:1 [90, 117, 119, 120] niezależnie od poliolefiny poddanej aktywacji. Natomiast

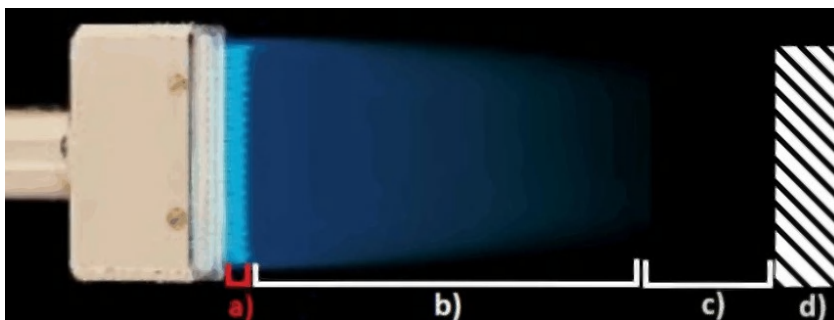
poniżej 9:1 i powyżej 15:1 następuje nagłe zmniejszenie przyczepności podłoża [119]. Duży wpływ na skład mieszanki paliwowo-powietrznej ma wilgotność dostarczanego powietrza. W mieszance zawilgoconej trudno utrzymać stabilny strumień paliwowo-powietrzny, podczas gdy w suchej nie ulega zmianie w szerokim zakresie temperatur [114]. Najbardziej stabilny i łatwy w kontroli płomień daje w pełni napowietrzony palnik z niezależną kontrolą przepływu powietrza.

### **Przepływ paliwa**

Parametr ten nie ma dużego znaczenia z punktu widzenia przyczepności, ale przekłada się na aspekt ekonomiczny w postaci większego lub mniejszego zużycia paliwa oraz stabilność płomienia. Badania pokazują, że wystarczy niewielki przepływ gazu, aby uzyskać odpowiednie zwilżenie powierzchni. Sheng [120] przy 25,4 l/min uzyskał wytrzymałość złącza o wytrzymałości 18,5 MPa, a przy znacznie wyższym przepływie 67,8 l/min otrzymał nieznaczny wzrost do 18,9 MPa. W innym artykule [90] wysoką wytrzymałość złącza 26,0 MPa osiągnięto przy najmniejszym badanym przepływie 12 l/min a po trzykrotnym zwiększeniu przepływu do 36 l/min wytrzymałość nieznacznie wzrosła do 27,2MPa.

### **Odległość od końca strefy wstępnego spalania do przygotowywanej powierzchni**

Jeżeli próbka przechodzi bezpośrednio u podstawy płomienia (**Rys. 15**), występuje nagłe i znaczne obniżenie zwilżalności z powodu pokrycia powierzchni niespalonym paliwem [116]. Wraz z rosnącą odległością płomienia od powierzchni efekt aktywacji powierzchniowej występuje do około 20 mm, jednakże największa zwilżalność według Shenga i współpracowników [119] występuje w odległości 5-10 mm, natomiast S. Farrisa i współpracownicy znacznie zmniejszyli optymalną odległość do 1,5-2 mm [114]. Niewielka odległość 0,5-2 mm została potwierdzona w badaniach Strobela [119]. Inne badania [120] wskazują, że równocześnie wysoka wytrzymałość i niska zwilżalność wodą występuje na wysokości 9 mm. Z kolei najwyższą wytrzymałość złącz uzyskano dla 2,5 mm. Podsumowując, próbka powinna znajdować się nisko nad płomieniem, w odległości 1,5-2,5 od strefy wstępnego spalania mm.



**Rys. 15.** Obszar efektywnej aktywacji płomieniowej, a) strefa wstępnego spalania, aktywacja nieskuteczna, b) i c) strefa utleniania i dopalania, skuteczne oddziaływanie płomienia, d) podłoże

### Czas oddziaływania

Płomień powinien oddziaływać z podłożem możliwie krótko 0,01-0,1 sekundy, aby zbyt długa ekspozycja nie spowodowała uszkodzenia powierzchni. Przy długim czasie oddziaływania powierzchnia błyszcząca może ulec zmatowieniu, a matowa wyblaszczeniu. Jednakże pomimo tego ryzyka, wraz ze wzrostem czasu oddziaływania, rośnie również wartość SEP. Strobel i współpracownicy [124] prowadzili aktywację płomieniową PP przy czasach 0,03; 0,06 i 0,07s obserwując odpowiedni spadek kąta zwilżania: 110 (bez aktywacji), 97, 94 i 84.

### Ilość powtórzeń aktywacji

Największy wzrost polarnej składowej swobodnej energii powierzchniowej obserwuje się przy pierwszych 10-ciu cyklach aktywacji płomieniowej, z których pierwszy jest najistotniejszy. J. Song i współpracownicy badali wpływ krotności oddziaływania płomienia powierzchni folii polietylenowej na zmiany zwilżalności. W próbce folii polietylenowej o kącie napływu  $100^\circ$ , po 20 powtórzeniach uzyskali  $91^\circ$ , a po 200 powtórzeniach spadł aż do  $47,5^\circ$  [110, 124]. Badania Papirera [112] potwierdzają, że dla polietylenu zmiany w krotności aktywacji płomieniowej są znaczne (po 1 powtórzeniu a PE wartość polarnej składowej SEP wynosiła  $10 \text{ mJ/m}^2$ , a po 7 powtórzeniach wartość uległa podwojeniu). Dla PP i stopu PP/PE wartość SEP po 1 powtórzeniu wyniosła 3 i  $4 \text{ mJ/m}^2$ , a 4 powtórzeniach uzyskano 5 i  $6 \text{ mJ/m}^2$  i wartości te nie uległy zmianie po kolejnych powtórzeniach.

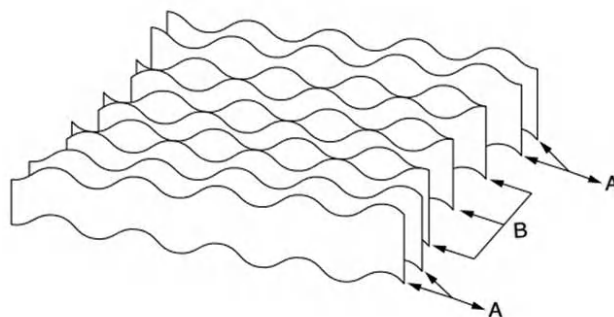
**Tabela 6.** Wpływ parametrów aktywacji płomieniowej na jej efektywność zwilżania lub klejenia PE, PP i EPDM [90, 119, 120]

Parametr	Zmienność wyników	Optymalna wartość dla PE [119]	Optymalna wartość dla PP [90]	Optymalna wartość dla EPDM [120]
Stosunek powietrze:gaz	mały	9,7:1	11:1	11,8:1
Przepływ mieszanki gazowej [litr/min]	mały	50,8	36	25,4
Odległość powierzchni od palnika [mm]	duży	10	10	2,5

Ważnym elementem w aktywacji płomieniowej jest rodzaj palnika. W przemyśle wykorzystywane jest połączenie dwóch dawno opracowanych koncepcji: zwężki Venturiego umożliwiającej mieszanie paliwa z powietrzem przy niższym ciśnieniu oraz palnik Bunsena, który wprowadził możliwość regulacji temperatury płomienia. Wielkość palnika oraz kształt otworów determinują ich możliwości zastosowań. Wśród palników przemysłowych wyróżnić można kilka bardziej popularnych.

### Palnik wstęgowy

Najbardziej wszechstronny palnik, łatwy w adaptacji i regulacji parametrów procesowych. Posiada szczeliny powstałe z odwróconych względem siebie falistych blach nierdzewnych, które można modyfikować według potrzeb (**Rys. 16**). Taka konstrukcja palnika zapewnia największą powierzchnię aktywacji oraz najlepszą stabilizację ognia (płomień nieruchomy, bez wybuchów) dzięki regulowanemu mieszanemu paliwa z powietrzem przed opuszczeniem głowicy. Budowane są w różnych wielkościach od kilku centymetrów dla aktywacji skomplikowanych pod względem geometrii i kształtu przedmiotów do 8 metrów szerokości w przemyśle opakowaniowym. W tym rodzaju palników płomień posiada kształt stożkowy, a głowica palnika umieszczana jest do 200 mm nad aktywowaną powierzchnią [121]. Stroud [125] stwierdził, że do prawidłowej pracy palnika wstęgowego potrzeba przynajmniej 4 rzędów otworów, które oddalone są od siebie o 1,5-2,0 mm.



**Rys. 16.** Łatwy w modyfikacji palnik wstęgowy. A) wstęgi dopasowane, B) wstęgi odwrócone tworzące otwory

### **Palnik liniowy**

Dedykowany do aktywacji dużych powierzchni dwuwymiarowych jak folie, taśmy, płyty. Składa się z jednego lub kilku rzędów okrągłych otworów ułożonych jeden pod drugim i sięga nawet do 10 m szerokości. Służy do równomiernej aktywacji powierzchniowej folii i innych obiektów dwuwymiarowych. Płomień palnika liniowego ma kształt stożka o niewielkiej długości 2 mm i z tego powodu aktywowana folia przesuwa się w odległości 3-5 mm pod palnikiem. Palnik ten wykorzystywany jest w trudnych warunkach procesowych. Zachowuje stabilność przy zapyłonym, zawilgoconym powietrzu, o niskiej zawartości tlenu. Odznacza się dużą trwałością i niezawodnością.

### **Palnik cyrkulacyjny**

Dedykowany dla elementów trójwymiarowych. Posiada obrotową głowicę, zdolną do niezwykle szybkiej aktywacji skomplikowanych elementów, która może być wyposażona w dyszę dozującą podkłady adhezyjne i monomery. W tego rodzaju palnikach występuje specyficzny kulisty kształt płomienia o niskiej temperaturze, który rozprzestrzenia się i owija wokół linii podziału i krawędzi. Ten rodzaj palnika wykorzystywany jest w przemyśle samochodowym i posiada możliwość zewnętrznej regulacji poziomu tlenu [126].

W poszukiwaniu jeszcze większej przyczepności, w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie aktywacją płomieniową odbywającą się wspólnie z pokrywaniem różnymi powłokami. Zabieg ten ma szczególny potencjał ze względu na znaczną ilość rodników obecnych w płomieniu, które inicjują reakcje addycji i polimeryzacji [127]. Prekursory w stanie ciekłym lub stałym są podawane za pomocą gazu obojętnego a rozprężone spaliny nadają im prędkość nawet 350 m/s. Cząsteczki uderzają o chłodną powierzchnię tworzywa

sztucznego, chłodzą się i ściśle z nią łączą [26]. Warstwy pokrytych materiałów są równe i gładkie. Warto wyróżnić kilka metod pokrywania zintegrowanych z aktywacją płomieniową.

### **AtmaP (*Accelerated Thermo-molecular adhesion Process*) - modyfikacja chemiczna za pomocą substancji zawierających azot**

Do funkcjonalizacji powierzchni wykorzystywany jest 10% wodny roztwór *N*-metylopirolidonu przy prędkości podawania 10 ml/min [127]. Rozpylany jest przez wewnętrzną dyszę palnika cyrkulacyjnego bezpośrednio do płomienia. Cząsteczki przenoszone są na powierzchnię strumieniem gazu. Po odparowaniu znacznie zwiększają zwilżalność powierzchni, ponieważ oprócz wiązań tlenowych, na powierzchni tworzyw pojawiają się polarne wiązania C-NH<sub>2</sub>. Awaja [127] uzyskał 40% wzrost wytrzymałości próbek po pokryciu *N*-metylopirolidonem względem aktywacji płomieniowej bez tej substancji i 312% względem nieobrabananej powierzchni. Zwiększenie zwilżalności polipropylenu zaobserwowano również w przypadku użycia roztworów wodnych polikwasu akrylowego oraz imidu polietylenu zintegrowanymi z płomieniowaniem [128].

### **Silicoater - Powlekanie za pomocą piasku**

Drobiny krzemionki wędrują przez płomień, który topi je tworząc warstwę siloksanu na obrabianej powierzchni, który w reakcji zol-żel tworzy trwałą powłokę krzemianową o grubości 0,5 do 1 μm. Warstwa ta ogranicza dostęp tlenu, zmniejszając palność polimerów.

### **Metoda trybomechaniczna**

Polega ona na bombardowaniu oczyszczonej i odtuszczonej powierzchni pokrytej wcześniej warstwą krzemionki za pomocą tlenku glinu, aby osadzić głębiej ziarna piasku. Tak przygotowaną powierzchnię przemywa się roztworem organosilanów, które wiążą się z osadzonymi cząsteczkami krzemionki dając hydrofilową powłokę gotową do procesu klejenia.

### **Porównanie z innymi metodami**

Strobel [123] porównywał aktywację płomieniową i koronową uzyskując lepsze rezultaty dla aktywacji koronowej. Przy nawet długotrwałym płomieniowaniu wynoszącym 0,09s uzyskał mniejszą ilość grup tlenowych (stosunek O/C 0,18) oraz większy kąt napływu wody (84°) niż przy użyciu wyładowań koronowych o wysokiej mocy 17 J/cm<sup>2</sup> (stosunek O/C 0,23



i kąt napływu wody 54°). Zwrócił jednak uwagę na powstawanie słabej warstwy granicznej podczas aktywacji koronowej, która może zostać usunięta poprzez zwykłe mycie wodą i wówczas efekt aktywacji zmniejsza się drastycznie.

Brewis [90] porównywał skuteczność aktywacji płomieniowej względem chemicznej przy użyciu  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  i gazowego fluoru. Wykazał, że optymalizacja parametrów pozwala na uzyskanie wyników wytrzymałościowych porównywalnych z najlepszymi technikami chemicznymi, czyli aktywacji mieszaniną chromową i gazowym fluorem.

Hall [129] porównała aktywację płomieniową polipropylenu z nakładaniem primerów na bazie chlorowanych poliolefin. Podłoża łączył ze sobą za pomocą kleju poliuretanowego. Uzyskał wartość wytrzymałości na ścinanie odpowiednio 2330 N dla aktywacji termicznej i 1680 N dla nakładania primerów. Wyjaśniła, że przy stosowaniu tego rodzaju klejów istotne są grupy hydroksylowe, które powstają w dużej ilości w procesie płomieniowania.

#### 7.4. Aktywacja koronowa

Wyładowania koronowe (zwane również *alternating-current, atmospheric-pressure dielectric-barrier discharges* [DBD]) to drobne wyładowania elektryczne, których jest tak dużo, że tworzą charakterystyczną niebiesko-fioletową poświatę, koronę [130]. Występują przy ciśnieniu atmosferycznym w sytuacji, kiedy ładunek elektryczny pomimo przekroczenia oporu elektrycznego powietrza, nie może utworzyć pojedynczego wyładowania z powodu obecności izolacji przeciwelektrody. Przy wyładowaniach koronowych powstaje plazma nierównowagowa (zimna plazma), w której wzbudzone powietrze ma temperaturę pokojową, mimo to elektrony posiadają relatywnie wysoką energię kinetyczną i jedynie część atmosfery ulega jonizacji (ok. 10%) [60].

W 1857 roku W. Siemens odkrył zjawisko jonizacji gazu pod wpływem przepływającego prądu [131], a 100 lat później, w latach 1962-63 pojawiły się pierwsze opisy patentowe urządzeń do aktywacji koronowej [132, 133]. Dzisiaj DBD jest najczęściej spotykaną techniką aktywacji powierzchniowej dla poliolefin, służącą do przygotowywania powierzchni płaskich (folie, płyty) przed dalszymi procesami malowania, drukowania i laminowania. Zastosowanie elektrod kształtowanych lub wirujących rozszerza możliwości metody również na elementy trójwymiarowe jak rury, butelki i pojemniki [134].

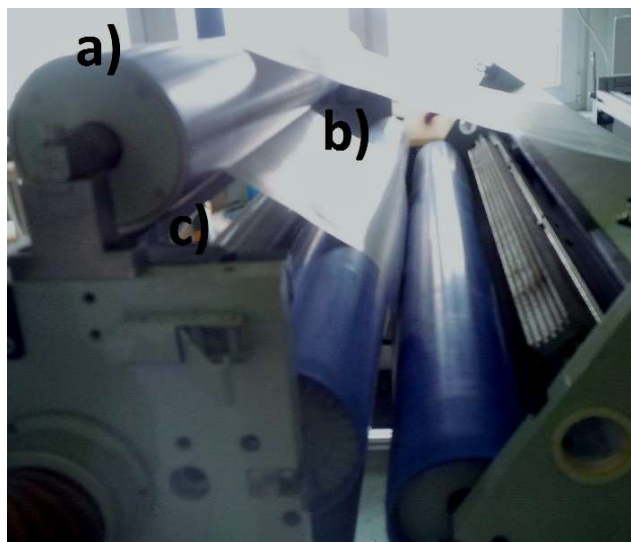
Metoda ta może być użyta w procesie ciągłym do dwustronnej aktywacji szerokich (do 10 m) powierzchni elastycznych materiałów dwuwymiarowych (folie PE, PP, PCW). Powoduje

równomierne i powtarzalne zwiększenie zwilżalności powierzchni, porównywalne do obróbki płomieniowej (SEP 48-51 mJ/m<sup>2</sup> dla LDPE [135, 136]). Posiada możliwość kontroli głębokości oddziaływania (5-50 nm [137]) oraz szybkości trwania procesu (0,01-10s [138], 5-500 m/min [139]). Pozwala na usuwanie zanieczyszczeń, w tym mikroorganizmów, a aparatura jest stosunkowo tania i łatwa w montażu. Po procesie przepuszczalność gazów przez aktywowaną folię nie ulega zmianie [140] i występuje ciekawy efekt samoistnej adhezji między arkuszami aktywowanej folii, które można ze sobą trwale połączyć poprzez prasowanie, bez zastosowania żadnego spoiwa [141].

Jednakże w warunkach przemysłowych często dochodzi do nadmiernego zwiększenia mocy wyładowań i przez to intensywnej degradacji lub nawet przebicia aktywowanego materiału, które skutkuje zmniejszeniem jego wytrzymałości. Z powodu silnych wyładowań, na powierzchni pojawia się luźno związana warstwa rozpuszczalnego w wodzie, utlenionego materiału o niskiej masie cząsteczkowej [123, 137], która zmniejsza dostęp wyładowań do materiału podstawowego. Natychmiast po aktywacji koronowej zachodzi również proces powrotnej hydrofobizacji wskutek reakcji grup funkcyjnych z zanieczyszczeniami, przekształcenia grup wodoronadtlenkowych i nadtlenkowych w karbonylowe oraz migracji utlenionych makrocząsteczek w głąb matrycy a dodatków procesowych na powierzchnię [130, 136]. Powoduje to, że obrabiane przedmioty bardzo szybko tracą aktywność powierzchniową i nie mogą być magazynowane. Z tego powodu etap obróbki właściwej musi być umieszczony bezpośrednio po podstawowej obróbce powierzchniowej.

Ponadto wyładowania koronowe powodują emisję ozonu, który posiada właściwości korozyjne i kancerogenne. Filtr ozonu jest zatem stałym elementem wyposażenia aparatury. Mnogość parametrów, które mają wpływ na jakość wyładowań jest spory i ich dobór może być pracochłonny, zależny wilgotności i ciśnienia powietrza, rodzaju aktywowanego podłoża i stabilności sieci energetycznej. W warunkach przemysłowych stosowana jest wysoka moc wyładowań, która z jednej strony rekompensuje krótki czas trwania procesu, ale z drugiej strony naraża powierzchnię na uszkodzenie.

Podobnie jak w przypadku aktywacji płomieniowej, również w przypadku metod plazmowych obróbka polipropylenu w porównaniu do innych poliolefin jest mniej skuteczna ze względu na jego większą krystaliczność i utrudniony dostępu gazu do skryształizowanych lamel [125]. Z tego samego powodu trudniejsze w obróbce wyładowaniami koronowymi są polimery fluorowane.



**Rys. 17.** Schemat urządzenia do aktywacji koronowej a) izolowana elektroda uziemiona, b) elektroda wyładowcza, c) aktywowany materiał

W warunkach przemysłowych aktywacja koronowa zachodzi w przestrzeni między dwiema elektrodami o szerokości 1-3 mm [142], w której znajduje się również aktywowany materiał (**Rys. 17**). Generator wytwarza prąd o wysokim napięciu 5-25 kV i częstotliwości 10-100 kHz (standardowo 20-40 kHz), który kierowany jest do obydwu elektrod. Po uziemionej elektrodzie w kształcie walca pokrytego izolacją (powłoka silikonu 2-4 mm lub poliestru 0,2-0,6 mm [67]) przesuwa się poddana aktywacji folia polimerowa. Druga elektroda, zwana krawędzią wyładowczą, jest podłużnym i cienkim elementem aluminiowym, przy którym kumulują się wyładowania. Włączenie napięcia zasilającego wywołuje ruch elektronów pod wpływem pola elektromagnetycznego w przestrzeni międzyelektrodowej. Elektrony zostają przyspieszone i zderzają się z cząsteczkami powietrza, powodując ich jonizację, tworzenie plazmy. Wysycenie powietrza jonami skutkuje zamknięciem obwodu elektrycznego. Wysoka częstotliwość prądu oraz izolacja elektrody uziemionej sprawiają, że ładunki elektryczne nie kumulują się w pojedynczą błyskawicę lub łuk elektryczny, lecz rozprzeszczerzone są na większą odległość w postaci drobnych i delikatnych wyładowań, niecałkowicie jonizujących powietrze (przy całkowitej jonizacji przestałby płynąć prąd) [134]. Procesy te zachodzą w ciągu 0,00001 s i odwrócenie polaryzacji elektrod (częstotliwość) rozpoczyna je na nowo [130].

Efektem zderzeń elektronów ze składnikami powietrza jest wzbudzenie cząsteczek obojętnych (tworzenie reaktywnego tlenu singletowego), wybitcie elektronów, powstanie jonów, jonorodników i rodników oraz emisja promieniowania. Dostarczona energia

i wyemitowane promieniowanie UV katalizują również reakcję syntezy ozonu [142] oraz tlenków azotu [143]. W plazmie w przeciwieństwie do płomienia, istnieje dużo więcej jonów, które szybko się zużywają [123]. Cząstki te, przyspieszone w polu elektromagnetycznym, zmierzają w stronę przeciwnej elektrody, napotykając na swojej drodze materiał poddany obróbce.

Podczas aktywacji koronowej cząsteczki posiadają wysoką energię rzędu 10 eV, która znacznie przewyższa energię wiązań atomowych w polimerach: C-C (2,54 eV), C-H (3,79 eV) [144]. Z tego powodu rozrywanie wiązań C-C, C-H jest bardzo szybkie i intensywne. Prowadzi do oczyszczenia powierzchni z substancji tworzących słabą warstwę graniczną (smarów, olejów, zaabsorbowanej wilgoci, wypaczeń materiałowych) a także bakterii i innych mikroorganizmów oraz jednoczesnego utleniania i chropowacenia materiału podstawowego [140]. Powstają wówczas na powierzchni polimeru ugrupowania tlenowe: hydroksylowe C-OH, kwasowe C(O)-OH, wodoronadtlenkowe ROOH, eterowe RO<sub>2</sub>R, ozonkowe RO<sub>3</sub>R, karbonyłowe C=O i aminowe -NH<sub>2</sub>, wśród których najbardziej liczne i stabilne są wiązania karbonyłowe [123, 134, 136, 145]. Ulegają one enolizacji do grup hydroksylowych, które w kontakcie z grupami C=O obecnymi w farbie drukarskiej, tworzą wiązania wodorowe [145]. Stradal i Goring [146] zauważyli, w ciągu kilku pierwszych sekund aktywacji następuje duży wzrost przyczepności powłok malarskich do LDPE, ale nie koreluje on ze wzrostem powierzchniowej zawartości tlenu i kątem zwilżania. Z kolei próbki silnie utlenione nie zawsze charakteryzują się wysoką adhezją. Autorzy wnioskują, że przyleganie następuje w wyniku innego efektu niż utlenianie, mianowicie poprzez wzajemną dyfuzję polimeru i nanoszonej powłoki.

Wysoka intensywność wyładowań powoduje również zmniejszenie krystaliczności warstwy wierzchniej poprzez skracanie i dyfuzję łańcuchów polimerowych. Równocześnie zachodzą reakcje sieciowania i polimeryzacji [147, 148].

### **Słaba warstwa graniczna przy aktywacji koronowej**

Na powierzchni polimerów, podczas wyładowań koronowych w atmosferze powietrza powstaje warstwa rozpuszczalnych w wodzie, utlenionych oligomerów o średniej masie molowej 400 g/mol [123], która ogranicza dostęp do materiału podstawowego w dalszej obróbce [147, 148]. W literaturze określana jest jako LMWOM (*low molecular weight oxidized materials*). Osadza się ona w postaci zaglomerowanych kropeł widocznych pod mikroskopem AFM, zwiększając również chropowatość powierzchni. Badania pokazują, że

utworzoną warstwę wystarczy przemyć wodą lub lekko przetrzeć, aby zwilżalność i zawartość tlenu powierzchni poddanej obróbce wróciły do poziomu sprzed procesu aktywacji [123]. Ilość LMWOM utworzona na powierzchni polimerów wzrasta wraz z mocą wyładowań oraz maleje nieznacznie z wilgotnością względną powietrza znajdującego się między elektrodami [149]. Strobel i Lyons [150] badali złącza aktywowanego PP, na którym obecna była warstwa LMWOM pokryta różnymi materiałami podczas obróbki właściwej: tuszem drukarskim zawierającym poliamid, aluminium, klejem kauczukowym i samoprzylepnym klejem akrylowym. Odkryli, że LMWOM ma dwoisty charakter. Może działać korzystnie na przyczepność podłoża, jeżeli zaistnieją oddziaływania między tą warstwą i spoiwem tak jak w przypadku tuszu i kleju akrylowego, które mieszają się z LMWOM i są w stanie przeniknąć przez nią do materiału podstawowego. W przypadku, kiedy warstwy te się nie mieszają: aluminium, klej kauczukowy, LMWOM osłabia połączenie, działając jak słaba warstwa graniczna.

Wpływ wyładowań koronowych wzrasta do pewnego momentu, w którym reakcje utleniania równoważone są przez reakcje dekarboksylacji, co ujawnia się wyrzuceniem cząsteczek gazów CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> z powierzchni [151]. Intensywna aktywacja nie jest zatem potrzebna i wywołuje negatywne efekty, dlatego proces ten wymaga dokładnej regulacji za pomocą opisanych niżej parametrów:

### **Natężenie prądu**

Wyładowania koronowe prowadzone są przy natężeniu prądu powyżej 20 mA. Carley i Kitze [144] pokazali, że natężenie do 10 mA obniża zawartość nadtlenu, jednakże od 20 do 40 mA obserwuje się liniowy wzrost ich stężenia a wyniki wytrzymałościowe utrzymują się po osiągnięciu wartości maksymalnej przy 20 mA [152]. W innych badaniach [153] znaczne zwiększenie natężenia z 2 do 4 A skutkowało zmianą zwilżalności powierzchni LDPE z 38 do 46 mJ/m<sup>2</sup> i przyspieszonym powrotem hydrofobowym wskutek występowania warstwy zdegradowanych i utlenionych polimerów.

### **Moc wyładowań**

W aktywacji koronowej moc wyładowań jest najważniejszym parametrem i waha się w szerokim przedziale od 50 do nawet kilku tysięcy watów, zwykle do 1000 W [152]. Jednak, aby uniknąć negatywnych efektów starzenia, napięcie przyłożone do elektrod powinno być tak niskie jak to możliwe do osiągnięcia wymaganej zwilżalności. W badaniach [139] folię

LDPE poddano działaniu aktywacji koronowej przy mocy 200, 400 i 600 W uzyskując wzrost wartości SEP względem powierzchni nieobrobionej ( $27,6 \text{ mJ/m}^2$ ) odpowiednio 37,3; 42,0 i  $48,8 \text{ mJ/m}^2$ . Park i Jin [135] zauważyli, że stosowanie tak wysokich mocy nie jest potrzebne. Przy mocy  $50 \text{ W/m}^2$  zaobserwowali największy wzrost wartości SEP powierzchni LDPE z  $40,8$  do  $48,3 \text{ mJ/m}^2$  z kolei przy 100 W i 200 W do  $50,2$  i  $51,0 \text{ mJ/m}^2$ . W innych pracach [154, 155] również zauważono wysoki wzrost zwilżalności podłoża przy użyciu niskiej mocy 50 W a podnoszenie mocy powodowało dalszy, niewielki wzrost.

### **Częstotliwość aktywacji**

Zmienność tego parametru ma niewielkie znaczenie dla obróbki powierzchniowej. W aktywacji folii poliolefinowych stosowane są częstotliwości w zakresie 10-40 kHz. Niższa częstotliwość  $f \leq 6 \text{ kHz}$  wywołuje głośne, stukowe wyładowania o natężeniu powyżej 90 dB. Większa częstotliwość powoduje wzrost równomierności pokrycia plazmą aktywowanego materiału, jednakże powyżej częstotliwości 10 kHz nie obserwuje się zmian kąta zwilżania [67].

### **Wilgotność powietrza**

Im większa jest wilgotność powietrza, tym dłużej trwa proces aktywacji lub potrzebna jest większa moc wyładowań z powodu konieczności odparowania zaadsorbowanej na polimerze warstwy wody [130]. Podczas aktywacji koronowej w wilgotnym powietrzu w większej ilości powstają grupy nadtlenkowe, a stężenie grup wodorotlenowych i karbonylowych spada. Jednakże badania [156] pokazują, że różnice kąta napływu i cofania po aktywacji przy wilgotności 2-5% i 95-100% wynoszą jedynie  $1-4^\circ$  a suszenie powietrza nad aktywowaną powierzchnią w  $50^\circ\text{C}$  eliminuje całkowicie negatywny wpływ tego parametru.

### **Czas aktywacji**

W aktywacji koronowej czas wystawienia materiału na działanie plazmy ma duże znaczenie ze względu na formowanie się słabej warstwy granicznej wraz z przedłużonym czasem wyładowań. Czas aktywacji wynosi od 1 do 10 sekund co oznacza prędkość przesuwu folii  $12,5 \text{ cm/s}$  do  $1,25 \text{ cm/s}$  [143]. Jednakże dla powierzchni klejonych powinien być dłuższy [67, 157]. Sellin i Campos [138] stwierdzili, że najważniejsze są pierwsze sekundy aktywacji. W ciągu 2 sekund kąt zwilżania wodą dla filmu PP spadł z  $90^\circ$  do  $54^\circ$ , a wydłużenie tego

czasu do 10 sekund nie przyniosło zmiany zwilżalności. Popelka i współpracownicy [157] po 1 sekundzie obróbki plazmowej uzyskali niski kąt zwilżania wodą powierzchni LDPE z  $99^\circ$  do  $60^\circ$  i spadł on maksymalnie do  $55^\circ$  po 7 sekundach, jednakże istniały różnice w badaniach wytrzymałości na oddzieranie połączeń LDPE/aluminium. Dla 1 sekundy wytrzymałość złącz wynosiła 20 N, dla 5 sekund 30 N i dla 7 sekund 44 N. W innych badaniach [155] aktywacji poddano folię PP i po 10 sekundach uzyskano największy spadek kąta zwilżania wodą z  $88^\circ$  do  $41^\circ$ , z kolei po 50 s zmalał nieznacznie do  $32^\circ$  i utrzymywał się przez całe badanie wynoszące 90 s.

### **Dystans między elektrodami**

Optymalna szerokość szczeliny wynosi od 1-3 mm [67]. Nie powinna być jednak mniejsza niż 0,5-1 mm, ponieważ dochodzi wówczas do utleniania i degradacji materiału na zbyt dużej głębokości, co skutkuje obniżeniem wytrzymałości złącz. W optymalizacji przeprowadzonej przez Wanga i He [155] najlepsze rezultaty osiągnięto przy średniej szerokości szczeliny 1,5 mm (kąt zwilżania  $24^\circ$ ), jednakże zarówno przy szczelinie 0,5 i 2,5 mm obserwowano wzrost kąta zwilżania odpowiednio  $29^\circ$  i  $46^\circ$ .

### **Rodzaj korony**

W zależności od polaryzacji elektrody wyładowczej występują korony dodatnie, gdzie dominuje ilość jonów dodatnich oraz korony ujemne, gdzie występują w większości lekkie elektrony. W wyładowaniach dodatnich nośniki energii kumulują się przy elektrodzie wyładowczej i szybko ulegają dezaktywacji. Wymagają znacznej energii do przeniesienia ich w pobliże aktywowanego materiału. W koronie ujemnej nośniki energii są bardziej mobilne, szybciej się przemieszczają [158]. Vleava i współpracownicy [159] porównywali wpływ polaryzacji na aktywację koronową. W temperaturze pokojowej obie metody wykazywały podobną skuteczność. Jednak przy temperaturze  $90^\circ\text{C}$  znacznie wyższą wartość składowej polarnej SEP uzyskano dla korony ujemnej.

### **Zastosowanie innych gazów**

Aktywacja koronowa może być prowadzona z wykorzystaniem innych gazów np.  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , He, Ar,  $\text{NH}_3$ . W przeciwieństwie do aktywacji w atmosferze powietrza, obserwuje się mniej intensywne reakcje rozcinania łańcuchów polimerowych i tworzenia słabej warstwy granicznej złożonej z małocząsteczkowych oligomerów. Stradal i wspólnicy [160] prowadzili

aktywację koronową z wykorzystaniem powietrza, O<sub>3</sub>, He, Ar, N<sub>2</sub> i w każdym przypadku następował wzrost zwilżalności, pozwalający na zadrukowanie folii, ale w różnej długości trwania procesu. Szybkość aktywacji uszeregowano następująco: powietrze (4s) > N<sub>2</sub> (5s) > He (30s) > Ar (100s) > O<sub>3</sub> (100 min). Różnice w czasie aktywacji wynikają ze wzrostu energii potrzebnej do wzbudzenia poszczególnych gazów [143]. Aktywacja azotem jest porównywalnie skuteczna do aktywacji powietrzem ze względu na wysoką aktywność chemiczną i zdolność do tworzenia wiązań wodorowych grup zawierających ten pierwiastek: aminowych –NH<sub>2</sub>, cyjankowych –CN, azotanowych –NO<sub>3</sub>, azotynowych –NO<sub>2</sub>. W przypadku gazów szlachetnych, jedyne zmiany chemiczne pochodziły od zanieczyszczeń innych gazów (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) [161]. W innej pracy [162] zauważono wypierający efekt tlenu względem azotu. Do N<sub>2</sub> dodano 0,2% O<sub>2</sub> i zaobserwowano dwukrotny wzrost zawartości tlenu na powierzchni próbek i pięciokrotny spadek grup zawierających azot. Wykazano, że zawartość tlenu > 0,5% dla PE i > 0,15% dla PP wystarcza do wprowadzenia tlenowych grup funkcyjnych zamiast grup zawierających azot [163].

Równocześnie z aktywacją koronową może odbywać się modyfikacja powierzchni przy użyciu kwasu akrylowego. Powstała warstwa polimeru częściowo zapobiega procesom powrotnej hydrofobizacji. Ciekły monomer jest rozpylany pod ciśnieniem w trakcie procesu aktywacji koronowej i tworzy cienką powłokę polimeru na aktywowanej powierzchni o zwiększonej wartości SEP względem podłoża i wysokiej stabilności. Kalapat i Amornsakchi [164] pokrywali kwasem akrylowym powierzchnię BOPP (dwukierunkowo rozciąganego PP). Przed aktywacją wartość SEP wynosiła 34,8 mJ/m<sup>2</sup>, po aktywacji 55,7 mJ/m<sup>2</sup>, a po natrysku monomeru 64 mJ/m<sup>2</sup> (kąt zwilżania wodą 44°). Po 90 dniach spadły odpowiednio dla powierzchni aktywowanej do 47 mJ/m<sup>2</sup>, a dla pokrytej poli(kwasem akrylowym) do 56,8 mJ/m<sup>2</sup>.

### **Porównanie z innymi metodami**

Chan [115] porównywał metody aktywacji koronowej, płomieniowej, ozonowej i ozonowej sprzężonej z promieniowaniem UV. Wśród badanych metod aktywacja koronowa i płomieniowa w największym stopniu zmniejszyły kąt zwilżania powierzchni PP z 117° do odpowiednio 71° i 73°. Dwie ostatnie metody kolejno do 85° i 75°.

Wingfield [165] porównywał wpływ różnych metod przygotowywania powierzchni polipropylenu w łączeniu ze szkłem za pomocą dwukomponentowego kleju epoksydowego.



Wytrzymałość połączenia malała w następującym porządku:

1. ścieranie i użycie primera na bazie chlorowanych poliolefin
2. ścieranie i stosowanie wyładowań koronowych
3. samodzielne wyładowania koronowe
4. samodzielne użycie primera na bazie chlorowanych poliolefin
5. piaskowanie  $Al_2O_3$
6. zanurzanie w mieszaninie chromowej
7. samodzielne ścieranie
8. mycie rozpuszczalnikami
9. mycie detergentami.

Spośród tych metod, jedynie użycie primerów było bardziej skuteczne niż stosowanie wyładowań koronowych.

Tuominen [166] sprawdzał aktywację koronową, płomieniową i plazmową za pomocą pomiarów swobodnej energii powierzchniowej i ścierania farby drukarskiej. Największą przyczepność farby drukarskiej do powierzchni PP i LDPE uzyskano kolejno dla aktywacji płomieniowej (2,6% oderwanej powłoki), plazmowej (3,1%) i koronowej (5,8%) pomimo wysokiej wartości SEP uzyskanej dla metody termicznej ( $36,7 \text{ mJ/m}^2$ ) i koronowej ( $36,4 \text{ mJ/m}^2$ ) oraz niższej dla plazmowej ( $34,6 \text{ mJ/m}^2$ ).

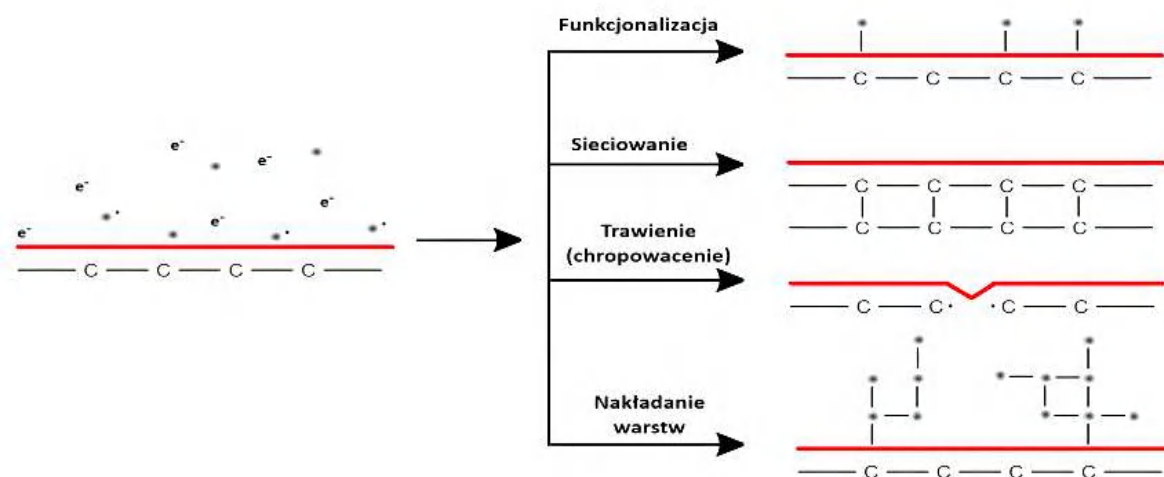
### **7.5. Aktywacja plazmowa**

Metoda aktywacji plazmowej jest jedną z najnowszych technik przygotowania powierzchni, znana od 30 lat [167]. W aktywacji plazmowej gaz procesowy ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CF_4$ ,  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  lub powietrze) aktywowany jest prądem przemiennym o wysokim napięciu (5-20 kV) i częstotliwości od kilku kHz do częstotliwości radiowej (RF) sięgającej 2,45 GHz [32]. Elektrony są usuwane z atomów, powodując powstanie rodników, jonów i pierwiastków wzbudzonych o wysokiej energii. Zjonizowane cząsteczki gazu wracają do stanu podstawowego emitując promieniowanie z zakresu bliskiego i dalekiego UV. Generowana w ten sposób plazma tworzy poświatę podobną do neonów lub lamp fluorescencyjnych. Podobnie jak przy wyładowaniach koronowych, plazma również jest nierównowagowa – elektrony posiadają znacznie wyższą energię kilkunastu eV niż ciężkie indywidua o niskiej energii kinetycznej (jony, wzbudzone i obojętne cząsteczki).

Aktywacja plazmowa pozwala na uzyskanie najwyższych wartości SEP spośród znanych metod podstawowej obróbki powierzchniowej -  $74 \text{ mJ/m}^2$  dla folii PE, dla wody  $72,6 \text{ mN/m}^2$

[168], działając głęboko w materiale podstawowym (nawet 1,6  $\mu\text{m}$  [169]). Wyładowania są bezpotencjałowe (nie przewodzą prądu) a chmura plazmy ma temperaturę bliską pokojowej. Z tego względu metoda ta nadaje się do aktywacji materiałów podatnych na uszkodzenie jak tekstylia, makulatura oraz przewodzących, w tym metali i układów elektronicznych. Przy tej obróbce nie powstaje ozon, który jest głównym produktem ubocznym przy aktywacji koronowej. Podczas aktywacji plazmowej zachodzą różne efekty (**Rys. 18**) [170, 171]:

- intensywne trawienie powierzchni z jej chropowaceniem i usuwaniem wszystkich zanieczyszczeń;
- rozrywanie i fragmentacja łańcuchów polimerowych prowadzące do spadku krystaliczności warstwy wierzchniej;
- formowanie rodników na powierzchni, w następstwie czego powstają polarne grupy funkcyjne, zwiększające hydrofilowość powierzchni polimeru;
- zmiana taktyczności łańcuchów polimerowych;
- niektóre elektrony w łańcuchu polimerowym zostają usunięte i powstają rodniki, które łącząc się, zwiększają średnią długość makrocząsteczek.

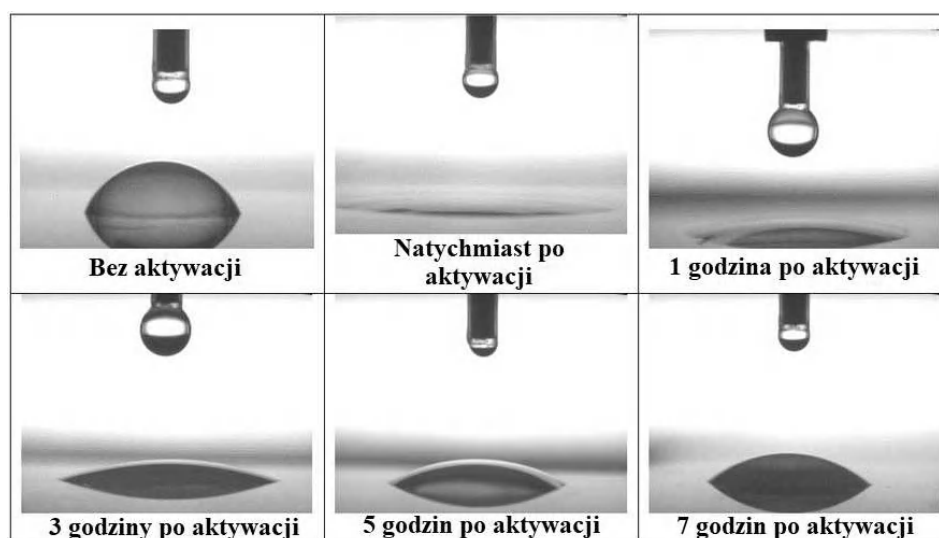


**Rys. 18.** Możliwe ścieżki modyfikacji powierzchni za pośrednictwem plazmy

Aktywacja plazmowa ma też kilka wad. Podczas tej obróbki, niezależnie od stosowanego gazu procesowego, powstaje luźno związana wodnorozpuszczalna warstwa utlenionych oligomerów (LMWOM) o szerokości kilku nanometrów (4-6 nm) [172], która może zachowywać się jak słaba warstwa graniczna w przypadku ograniczonej dyfuzji składników nakładanych powłok w LMWOM. Po aktywacji zachodzi proces powrotnej hydrofobizacji

(Rys. 19), który rozpoczyna się natychmiast po zakończeniu aktywacji i trwa do 9 miesięcy (pełna regeneracja) [173]. Utlenione łańcuchy polimerowe dyfundują w głąb materiału podstawowego, osłabiając jego strukturę i przyspieszając starzenie. Z kolei na powierzchnię migrują nieaktywowane łańcuchy polimerowe, zastępując utlenione fragmenty. Z tego względu obróbka końcowa powinna nastąpić w niedługim czasie po aktywacji powierzchniowej [174].

W przeciwieństwie do wyładowań koronowych czy aktywacji płomieniowej, aktywacja plazmowa jest relatywnie długotrwałym procesem, ograniczonym jedynie do strumienia wychodzącego z dyszy. Ponadto skuteczność aktywacji zależy od wielu parametrów, które należy zoptymalizować w kosztownym, czasochłonnym procesie, polegającym na doborze empirycznym w przypadku zmiany warunków procesu (zmiana umieszczenia maszyny, obrabianej powierzchni, gazu procesowego itp.) [169, 175]. Ze względu na skuteczność tej metody, możliwe jest uzyskanie tak wysokiej zwilżalności, że znacznie przekroczy ona napięcie powierzchniowe nakładanego kleju lub powłoki malarskiej, skutkiem czego nastąpi gwałtowny spadek adhezji.



**Rys. 19.** Powrotna hydrofobizacja polimeru po procesie aktywacji plazmowej [176]

Można wyróżnić dwie najpopularniejsze techniki plazmowe wykorzystywane w procesach aktywacji powierzchniowej: plazmowanie atmosferyczne oraz plazmowanie niskociśnieniowe. W warunkach przemysłowych stosowana jest pierwsza metoda, ponieważ pozwala na aktywację w trybie ciągłym.

## **Plazma niskociśnieniowa**

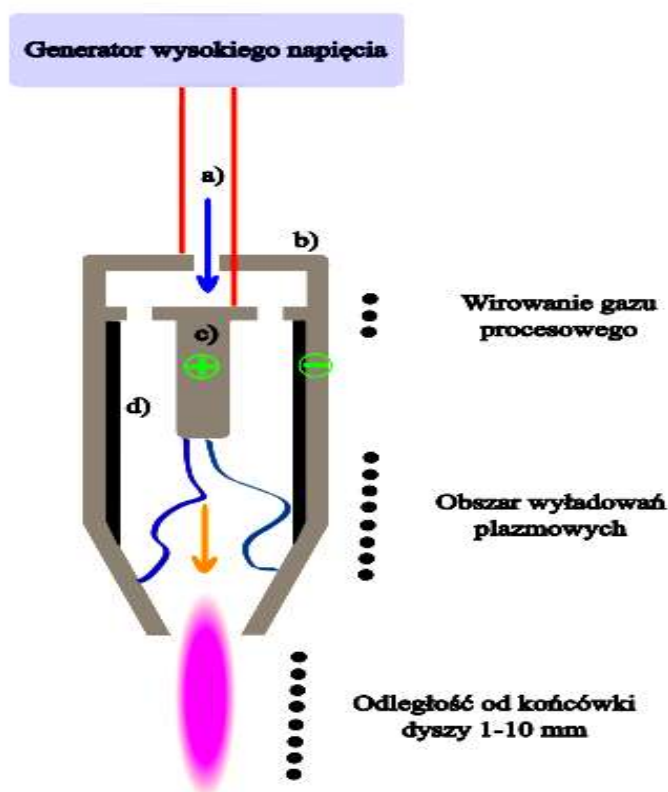
Powstaje w specjalnych, szczelnych komorach wyposażonych w system pomp, który zapewnia próżnię 0,1-1 hPa. Podczas aktywacji plazmą niskociśnieniową elektrony nie zderzają się z innymi cząsteczkami powietrza, lecz przyśpieszane w polu elektrycznym, dążą w kierunku elektrody dodatniej i uderzają bezpośrednio w aktywowaną powierzchnię. Z tego względu w komorach próżniowych podczas wyładowań powstaje niewiele reaktywnych rodników i zwilżalność nie zwiększa się nagle, lecz rośnie systematycznie w czasie od kilkudziesięciu sekund do kilkunastu minut. Szybkość aktywacji może być zwiększona poprzez ogrzanie atmosfery. W tej metodzie wysoka jednorodność pola elektrycznego zapewnia równomierną i dokładną aktywację całego przedmiotu w ściśle kontrolowanych warunkach. Zastosowanie próżni w przemyśle nie jest korzystne ze względu na wykorzystanie kosztownych szczelnych komór wyładowczych z układem próżniowym. Ponadto objętość komory ogranicza wielkość przedmiotów poddanych obróbce a całkowity czas procesu jest dłuższy niż dla innych metod aktywacji powierzchniowej. Jednakże dzięki wysokiej sterylności, metoda ta wykorzystywana jest przy aktywacji układów elektronicznych lub przy nakładaniu cienkich warstw. Istnieją również konstrukcje umożliwiające aktywację plazmą niskociśnieniową w trybie ciągłym poprzez odpompowywanie powietrza z nad przemieszczających się detali (plazma zdalna).

## **Plazma atmosferyczna**

Technika ta szybko zyskała popularność w przemyśle dzięki znacznemu zwiększaniu zwilżalności z jednoczesnym czyszczeniem i chropowaceniem podłoża oraz możliwością aktywacji w procesie ciągłym. W przeciwieństwie do wyładowań koronowych, metoda ta nie jest ograniczona do powierzchni płaskich, lecz znajduje szerokie zastosowanie również przy obróbce elementów trójwymiarowych. Generowana plazma jest bardziej skoncentrowana niż przy aktywacji koronowej. Ze względu na dużą ilość reaktywnych rodników aktywacja nie jest tak równomierna jak w przypadku plazmy niskociśnieniowej, jednakże bardziej intensywna i szybsza (30-90 sekund; 50 m/min [170]). Podczas stosowania plazmy atmosferycznej może dojść do przyśpieszonego starzenia materiału, a nawet do niekontrolowanego przebiccia.

Głównym elementem układu do aktywacji plazmowej jest dysza, w której pod wpływem prądu stałego o wysokiej częstotliwości zachodzą wyładowania plazmowe (**Rys. 20**). Gaz doprowadzony kanałem zostaje wprawiony w ruch wirowy i przechodzi przez szczeliny

w dyszy. Następnie wysokie napięcie powoduje, że zostaje zjonizowany a między elektrodami zachodzą wirujące wyładowania elektryczne. Powstająca w tej części plazma zostaje wypchnięta na zewnątrz dyszy przez nadciśnienie gazu tworząc reaktywny strumień o długości kilku centymetrów, szerokości  $1\text{ cm}^2$  i temperaturze zbliżonej do pokojowej [177].

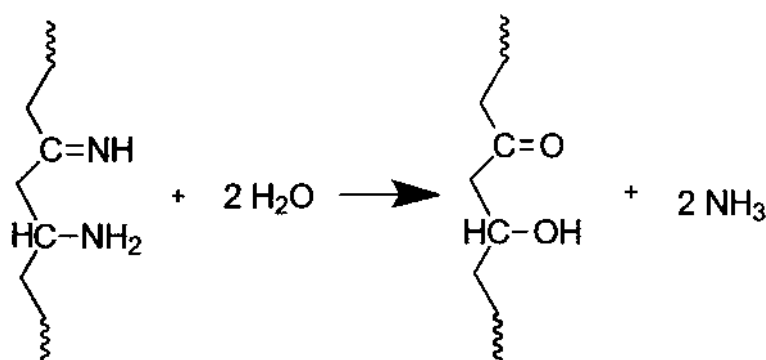


**Rys. 20.** Budowa głównego elementu obróbki plazmą atmosferyczną – dyszy. a) Wlot gazu procesowego, b) katoda, c) uziemiona anoda

### Aktywacja przy użyciu innych gazów

Powietrze jest gazem najbardziej powszechnym w aktywacji plazmowej, jednakże napięcie jonizacji dla powietrza wynosi 10kV. Zastosowanie innego gazu pozwala obniżyć tę wartość (np. dla  $\text{N}_2$  wynosi ona 6 kV) oraz uzyskać większą zwilżalność, wytrzymałość złączeń i chropowatość powierzchni [172, 174, 178]. Do obróbki stosowane są różne gazy m.in.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$  i gazy szlachetne. Gazy szlachetne powodują mały wzrost zwilżalności, ale delikatniejsza obróbka mniej wpływa na starzenie materiału podstawowego i formowanie słabej warstwy granicznej [177, 179]. Kehrer i współpracownicy [172] pokazali, że użycie plazmy azotowej daje prawie trzykrotnie bardziej wytrzymałe złącza klejowe (29 N) niż plazmowanie w atmosferze powietrza (12 N). Dodanie tlenu do gazu procesowego

zawierającego czysty azot skutkowało nagłym zmniejszeniem właściwości adhezyjnych. Podczas aktywacji w powietrzu formują się tlenowe grupy funkcyjne: karbonyłowe C=O, nadtlenkowe C-O-O, estrowe O-C=O, hydroksylowe C-OH, wśród których najbardziej liczne są grupy hydroksylowe i karbonyłowe [177, 180]. Aktywacja w N<sub>2</sub> prowadzi do powstania grup zawierających azot: aminowych -NH<sub>2</sub>, iminowych C=N i amidowych -C(O)-NR'R". Po zakończonym procesie grupy funkcyjne zawierające azot ulegają hydrolizie z dalszym utlenieniem łańcucha polimerowego (**Rys. 21**) [178].



**Rys. 21.** Hydroliza grup iminowych i aminowych w kontakcie z powietrzem

Parametry decydujące o skuteczności plazmowania wypisano poniżej.

### Moc plazmy

Podobnie jak w przypadku aktywacji przy użyciu wyładowań koronowych, wysoka wartość swobodnej energii powierzchniowej uzyskiwana jest przy niskiej mocy urządzenia zasilającego wynoszącej 10-100 W. Kwon i współpracownicy [170] osiągnęli maksymalną zwilżalność (kąt zwilżania wodą 65°) przy 100 W, a dalsze zwiększanie mocy plazmy powodowało jedynie zmniejszenie zwilżalności. Ko i Cooper [181] badali wpływ plazmy generowanej przy mniejszej mocy 10, 30 i 50 W, podczas nakładania kwasu akrylowego na powierzchnię LDPE. Przy 10 W uzyskali najniższe wartości kąta zwilżania wodą 22°, z kolei dla 30 i 50 W odpowiednio 39 i 35°

### Czas aktywacji

W przypadku aktywacji plazmą atmosferyczną należy dłużej aktywować powierzchnię niż w przypadku innych metod, od 30 do 90 sekund. Czas ten można skrócić poprzez zwiększenie mocy wyładowań. W badaniach Kwon i współpracowników [170] wysoką

wartość SEP osiągnięto już przy 30 sekundach aktywacji ( $39 \text{ mJ/m}^2$ ), jednak najwyższa wartość ( $47 \text{ mJ/m}^2$ ) dopiero przy 90 sekundach. W innych badaniach [168] satysfakcjonującą zwilżalność osiągnięto po 45 sekundach aktywacji i dopiero podczas obróbki trwającej powyżej 30 min uzyskano większe rezultaty. Fombuena i współpracownicy [182] zauważyli, że czas kontaktu plazmy z aktywowaną powierzchnią powinien być jak najdłuższy. Stosowali oni prędkości przesuwu taśmociągu 10, 30, 70, 100 cm/s obserwując za każdym przyspieszeniem wzrost kąta zwilżania z  $100,1^\circ$  do odpowiednio  $20,7$ ;  $21,5$ ;  $54,8$  i  $75,6^\circ$ .

### **Prędkość przepływu gazu**

Ze względu na powszechne wykorzystanie do plazmowania innych gazów niż powietrze, ważne jest niskie jego zużycie od 2,5 do 6 l/min. W przypadku aktywacji argonem najbardziej efektywny jest niewielki przepływ 6 l/min, a przy większych przepływach obserwowano zmniejszenie zwilżalności PP [170]. Przy aktywacji plazmą He badano wpływ przepływów gazu wynoszące 1 i 2,5 l/min na zwilżalność UHMWPE (*Ultra High Molecular Weight Polyethylene*) [183]. Po 20 min aktywacji przy przepływie 1 l/min, kąt zwilżania uległ zmianie z  $83$  do  $51^\circ$ , a przy 2,5 l/min do  $29^\circ$ .

### **Położenie próbki względem elektrody wyładowczej**

Próbka powinna znajdować się równolegle i w niewielkiej odległości 3-6 mm względem dyszy. Umieszczenie próbki wewnątrz plazmy skutkuje zmniejszeniem właściwości adhezyjnych [183]. Badania Spranga, Theiricha i Engemanna [168] pokazały, że próbki umieszczone prostopadle do źródła plazmy charakteryzują się mniejszą zwilżalnością od umieszczonych równolegle. W innych badaniach [172] sprawdzano wpływ odległości końcówki dyszy od podłoża na wytrzymałość na oddzieranie próbek PP połączonych klejem akrylowym. Zauważono, że wytrzymałość na oddzieranie wzrasta przy 2,5 mm, osiągając szczyt przy 5,5 mm i nagle spada przy odległości powyżej 6 mm. Inne badania [182] potwierdziły, że należy zachować dystans dyszy 6 mm od podłoża. Powierzchnię LDPE aktywowano plazmowo przy wzrastającej odległości dyszy od podłoża: 6, 10, 14, 20 mm i uzyskano malejące wartości SEP odpowiednio: 63, 58, 54,  $39 \text{ mJ/m}^2$ .

Podczas aktywacji plazmowej możliwe jest równoczesne powlekanie powierzchni różnymi monomerami, które ulegają następnie polimeryzacji. Ich zadaniem jest zabezpieczenie materiału przed efektem powrotnej hydrofobizacji lub nadać mu specyficzne

właściwości np. antybakteryjne. Ko i Cooper [181] w trakcie trwania aktywacji plazmowej LDPE rozpylali kwas akrylowy i osobno alliloaminę. Na próbkach uzyskano żółto-brązową warstwę polimeru o grubości 1  $\mu\text{m}$  dla kwasu akrylowego i 0,1  $\mu\text{m}$  dla alliloaminy. Charakteryzowały się bardzo niskim kątem zwilżania wodą: dla kwasu akrylowego 22° (przy aktywacji koronowej maksymalnie 44° [164]), dla alkiloaminy 38°. Dla próbek LDPE pokrytych powłoką spolimeryzowanej alkiloaminy nie zachodził proces powrotnej hydrofobizacji, w przeciwieństwie do powierzchni pokrytych kwasem akrylowym. Tsou i współpracownicy [184] wprowadzali czwartorzędowe grupy amoniowe za pomocą soli metyloalliloamoniowej na aktywowane plazmowo próbki PP. Tak przygotowany uzyskał właściwości antybakteryjne, których polipropylen naturalnie nie posiada.

### **Porównanie aktywacji plazmowej względem innych metod**

Kostov i współpracownicy [177] porównywali aktywację koronową i plazmę atmosferyczną względem PP i PE, które przed obróbką charakteryzowały się kątami zwilżania wodą odpowiednio 93 i 102°. Po aktywacji koronowej kąt zwilżania zmalał do 49 i 63°, natomiast po aktywacji plazmowej do 36 i 52°. Wraz z mniejszym kątem zwilżania, obserwowana była również większa zawartość grup karbonylowych i estrowych w próbkach aktywowanych plazmowo.

W innych badaniach [185] sprawdzano skuteczność aktywacji plazmowej z użyciem  $\text{N}_2$  jako gazu procesowego względem obróbki płomieniowej. Aktywowane podłoża PP łączono zakładkowo przy użyciu kleju epoksydowego. Dla aktywacji plazmowej uzyskano większą wytrzymałość połączeń 8 MPa względem 5,7 MPa dla płomieniowej.

Strobel, Walzak i Hill [186] porównywali ze sobą kilka metod aktywacji odbywających się w fazie gazowej: wyładowania koronowe, płomieniowanie, plazmowanie, aktywację  $\text{O}_3$ , promieniowaniem UV i UV/ $\text{O}_3$  (**Tabela 7**). Wśród badanych metod najniższy kąt napływu uzyskano dla metody termicznej.



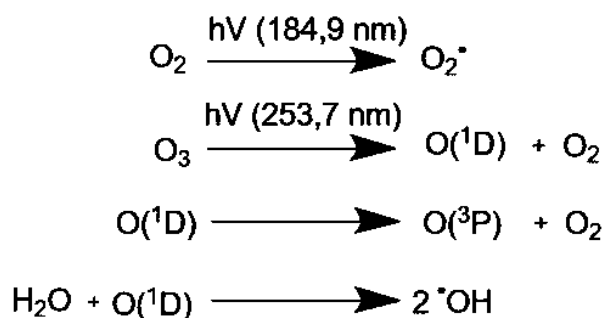
**Tabela 7.** Porównanie 7 metod aktywacji polipropylenu przebiegających w fazie gazowej [186]

Metoda	Czas ekspozycji (s)	Kąt napływu (°)	Kąt cofania (°)
Bez obróbki	-	117	95
Wyładowania koronowe	0,5	71	52
Aktywacja płomieniowa	0,04	73	24
Plazmowanie	0,1	83	33
O <sub>3</sub>	1800	85	63
UV	600	83	51
UV/O <sub>3</sub>	600	75	53

Plazmą niskociśnieniową przy stosowaniu różnych gazów procesowych (O<sub>2</sub>, He, Ar, CF<sub>4</sub>) porównano również z trawieniem chemicznym w mieszaninie chromowej oraz 0,5 mol/dm<sup>3</sup> Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w różnych warunkach aktywacji [187]. Po aktywacji powierzchniowej polietylen łączono z żywicą epoksydową i mierzono siłę oddzierania techniką pull-out. Skuteczność zwiększania przyczepności uszeregowano następująco: niska adhezja (0,4-0,7 MPa) – roztwory ceru; średnia (0,8-1,7 MPa) – mieszanina chromowa, plazma CF<sub>4</sub> i Ar; wysoka adhezja (1,8-2,8 MPa) – plazma He; bardzo wysoka adhezja (2,9-4,4 MPa) – plazma O<sub>2</sub>.

### 7.6. Aktywacja promieniowaniem UV z O<sub>3</sub>

Zastosowanie naświetlania promieniowaniem UV sprzężonego z ozonowaniem jest znane z niezwyklej skuteczności w usuwaniu zanieczyszczeń [188]. Zdolność ta wynika z absorpcji promieniowania przez grupy chromoforowe (grupy C=O, C=C, C-N), które obecne są w zanieczyszczeniach, ale nie występują w poliolefinach. Z tego powodu dla wywołania efektu fotoutleniania tej grupy polimerów należy dodać do nich niewielką ilość 0,01-3 % wag. fotoinicjatora (np. benzofenon, kamforochinon, 2-butanon) [60]. Utlenianie rozpoczyna się poprzez wzbudzenie tlenu lub fotolizę ozonu do tlenu singletowego w obecności promieniowania UV [186, 189] (**Rys. 22**) i z tego względu oddziaływanie samego ozonu na poliolefiny jest mało skuteczne. Reaktywny tlen singletowy jest nietrwały i bardzo szybko ulega przejściu systemowemu do bardziej stabilnego tlenu trypletowego, który prowadzi do niekorzystnych reakcji sieciowania.



**Rys. 22.** Reakcje tlenu i ozonu w świetle UV

Pierwsze wzmianki o zastosowaniu metody UV/O<sub>3</sub> (UVO) w oczyszczaniu i aktywacji HDPE i LDPE zawierających fotoinicjatory (0,015-0,05% wag.) pochodzą z lat 80 ubiegłego wieku [190]. Aktywacja tym sposobem pozwala na suchą, przebiegającą w temperaturze pokojowej, głęboką i stabilną

Stabilną w czasie (powyżej 30 dni) obróbkę powierzchni poliolefin [191]. Krótkotrwała ekspozycja na działanie UV/O<sub>3</sub> powoduje zwiększenie wytrzymałości poliolefin na rozciąganie wskutek przewagi reakcji sieciowania [189] oraz wykazuje działanie bakteriobójcze. Podczas aktywacji tworzy się warstwa LMWOM, ale posiada ona inne właściwości niż w przypadku metody koronowej i plazmowej – jest mniej rozpuszczalna w wodzie i trudna do usunięcia [191].

Główną wadą aktywacji poliolefin za pomocą UV, O<sub>3</sub> lub metody sprzężonej jest ich czasochłonność oraz niska skuteczność z powodu dominacji reakcji sieciowania nad utlenieniem [189, 190]. Hill i współpracownicy [191] aktywowali za pomocą metod UVO próbki PP o kącie zwilżania 111°. Po 30min obróbki O<sub>3</sub> uzyskali nieznaczne zmniejszenie kąta zwilżania do 91°, po 15min naświetlania UV do 85°, a po 10 min połączonej aktywacji UV/O<sub>3</sub> do 78°. Grupa prof. Martin-Martinez [192] pokazała, że krótki czas ekspozycji (1-5 min) na działanie promieniowania UV powoduje jedynie nieznaczne zwiększenie przyczepności stopu PP/EVA (kopolimer octanowo-winyłowy).

Zastosowanie tej metody w przemyśle jest ograniczone ze względu na szkodliwość promieniowania UV, jak i O<sub>3</sub>. Ponadto proces aktywacji wymaga stosowania szczelnych komór oraz wysokiego napięcia zasilającego zarówno generator ozonu, jak i lampy UV.

Do aktywacji wykorzystuje się lampy rtęciowe o długości fali 183 i 254 nm, które generują promieniowanie o mocy 10-15 mW/m<sup>2</sup> i znajdują się w odległości 1,5-3 cm od

obrabianego materiału. Cały zestaw mieści się w komorze, do której z prędkością 0,5-2 l/min wprowadzany jest ozon, wytworzony zazwyczaj podczas wyładowań koronowych.

MacManus [189] w swojej rozprawie doktorskiej wskazuje na kilka czynników powodujących wzrost wydajności metody UVO:

- stosowanie pulsującego światła UV zamiast ciągłego,
- lamp o długości fali  $>250$  nm (zmniejszenie kąta zwilżania wodą o  $1-8^\circ$  względem  $\lambda < 250$  nm),
- zwiększenie stężenia ozonu (wzrost kąta zwilżania o  $4-6^\circ$  przy zmianie stężenia  $O_3$  z  $1,0 \times 10^{16}$  na  $2,0 \times 10^{16}$  lub  $8,0 \times 10^{16}$  mol/cm<sup>3</sup>),
- zmniejszenie odległości próbki od źródła promieniowania (kąta zwilżania  $80^\circ$  dla 0,5 cm;  $84^\circ$  dla 1,0 cm i  $88^\circ$  dla 1,5 cm),
- wydłużenie czasu oddziaływania (zwiększenie czasu z 1 min do 10 min spowodowało spadek kąta zwilżania z  $35^\circ$  do  $21^\circ$ ).

Aktywacja UV/ $O_3$  przebiega poprzez odszczepienie wodoru z wiązania C-H obecnego w poliolefinach poprzez atak tlenu singletowego  $O(^1D)$  lub rodnika fotoinicjatora [193]. Tlen singletowy powoduje również powstanie wysoko reaktywnych względem powierzchni polimerów rodników  $\bullet OH$  (**Rys. 22**), które są szczególnie aktywne w obszarach amorficznych. Następnie zachodzi równoczesne sieciowanie promowane przez tlen trypletowy oraz reakcje rekombinacji rodników i dysproporcjonowania, które w przypadku obecności tlenu singletowego, prowadzą do utworzenia grup funkcyjnych [189]. Pojawienie się grup karbonylowych C=O na powierzchni poliolefin powoduje rozcinanie łańcuchów polimerowych w następstwie reakcji Norrish'a I i II [194]. Cataldo i współpracownicy [195] udowodnili, że aktywacja UV/ $O_3$  poliolefin prowadzi do utworzenia w głównej mierze grup karbonylowych, jednakże występują również grupy karboksylowe i aldehydowe.

### **Fotopolimeryzacja**

Aktywacja UV/ $O_3$  jest mało skuteczną metodą zwiększania zwilżalności poliolefin z powodu ich wysokiej odporności chemicznej. Jednakże obecność fotoinicjatorów otwiera możliwość polimeryzacji, której efektem mogą być uzyskiwane w krótkim czasie, silnie związane z podłożem warstwy o znacznie większej zwilżalności niż te otrzymywane przy aktywacji UVO. W fotopolimeryzacji wykorzystuje się lampy UV o dużo większej mocy 1000 W i szerokim zakresie widma [196].

Balart i współpracownicy [196] rozpuszczali metakrylan metylu i fotoinicjator benzofenon w acetonie, następnie nanosili roztwór na arkusze polipropylenu. Po 240 sekundach działania promieniowania UV powstała na PP warstwa poli(metakrylanu metylu), która charakteryzowała się wysoką zwilżalnością (kąt zwilżania  $37^\circ$ , SEP  $57,5 \text{ mJ/m}^2$ ) i wytrzymałością na oddzieranie ( $0,66 \text{ MPa}$  w stosunku do wartości początkowej  $0,02 \text{ MPa}$ ). W ten sposób modyfikowano również folie LDPE za pomocą kwasu akrylowego, dodając do mieszaniny reakcyjnej rosnącą ilość benzofenonu ( $0,01$ - $5\%$  wag.) [193]. Przy dodatku  $3\%$  wag. wartość SEP wzrosła z początkowej  $30 \text{ mJ/m}^2$  do  $42 \text{ mJ/m}^2$ , z kolei przy  $5\%$  do  $45 \text{ mJ/m}^2$ . W badaniach wytrzymałościowych próbki szczepione kwasem akrylowym wykazywały większą przyczepność do aluminiowych i stalowych podłoży za pośrednictwem kleju akrylowego ( $>5\text{N}$ ) niż aktywowane wyładowaniami koronowymi ( $2,5$ - $3,5 \text{ N}$ ).

### 7.7. Aktywacja laserowa

Aktywacja laserowa to nowa technika obróbki materiałów, która w zależności od intensywności promieniowania, umożliwia prowadzenie różnych procesów: oczyszczanie, aktywację powierzchniową, polimeryzację, trawienie (ablację laserową), termiczne zgrzewanie lub cięcie, łącząc efekty fotochemiczne, oddziaływanie jonów i termiczne stapianie [197, 198].

Działanie lasera opiera się na błyskowym wzbudzeniu atomów ośrodka (kryształu, włókna szklanego, gazu), które powracając do stanu podstawowego emitują monochromatyczne promieniowanie wzmacniane przez układ luster. Światło skupione jest w postaci wąskiej wiązki o dużej mocy. Może być ona jeszcze bardziej skoncentrowana poprzez stosowanie krótkich impulsów. Poliolefiny charakteryzują się niską wartością molowego współczynnika absorpcji, przez co promieniowanie emitowane przez lasery wywołuje niewielkie drgania cząsteczek, oddając energię głównie na sposób cieplny.

Laserowa modyfikacja polimerów zachodzi w temperaturze pokojowej, bez udziału rozpuszczalników i przy niskim użyciu prądu [199]. Laser zapewnia powtarzalne warunki eksperymentu, które przekładają się na dużą jednorodność chemiczną aktywowanej powierzchni. Umożliwia precyzyjną obróbkę, nawet skomplikowanych kształtów trójwymiarowych bez generowania zanieczyszczeń powierzchniowych i przy zachowaniu stałych i powtarzalnych warunków obróbki [200]. Ponadto promuje adhezję mechaniczną poprzez charakterystyczne chropowacenie (żłobienia widoczne w skali nanometrycznej) i dokładne oczyszczanie powierzchni [197, 198, 201].

Spośród omawianych metod, aktywacja laserowa jest umiarkowanie skuteczna ( $SEP = 46,11 \text{ mJ/m}^2$  dla PE [202]) i działa jedynie w niewielkim obszarze wiązki laserowej ( $9\text{-}28 \text{ mm}^2$ ). Z powodu niskiego współczynnika absorpcji poliolefin, łatwo można dostarczyć zbyt dużą energię, która nie powoduje rozerwania wiązań chemicznych, lecz wywołuje efekty termiczne: spalenie, zwęglanie i topienie materiału. Z tego względu dla zwiększenia efektu działania laserów, polimery wzbogacane są o fotoinicjatory, barwniki, wypełniacze mineralne (sadza, mika, nanorurki węglowe) [198, 203]. Ponadto lasery ekscymerowe zdolne do aktywacji powierzchniowej poliolefin zużywają kosztowne gazy szlachetne a produktami rozkładu gazów są szkodliwe fluorowcopochodne i ozon [198, 202]. Wymagają również doboru wielu parametrów: typ źródła promieniowania, ilość i czas trwania impulsów, czas napromieniowania.

Przy aktywacji powierzchniowej, kiedy należy unikać efektów termicznych, stosowane są lasery impulsowe (femtosekundowe) o emisji w zakresie promieniowania podczerwonego na bazie szafiru domieszkowanego tytanem ( $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ) [197], które na ułamek sekundy przerywają napromieniowywanie, pozwalając na tworzenie w tym czasie reaktywnych indywiduów i zapobiegając nadmiernemu ogrzewaniu podłoża. Jednakże materiał musi być wzbogacony o substancje, które zwiększą molowy współczynnik absorpcji. Guarnaccio i współpracownicy aktywowali powierzchnię PP zawierającego barwnik, stabilizator UV i wypełniacze mineralne za pomocą lasera femtosekundowego o  $\lambda=800 \text{ nm}$ . Kąt zwilżania badanej powierzchni zmniejszył się z  $90$  do  $45^\circ$  [197].

Jednak najbardziej skutecznym rodzajem laserów do aktywacji powierzchniowej są gazowe lasery ekscymerowe XeCl, ArF, KrF,  $\text{F}_2$  o niskiej mocy  $5 \text{ W}$ . Wiązka lasera ekscymerowego powstaje najczęściej poprzez wzbudzenie mieszaniny gazów: najczęściej mieszaniny halogenu i gazu szlachetnego. W warunkach wzbudzenia powstaje niestabilny dimer (np. KrF), który wracając do stanu podstawowego emituje promieniowanie z zakresu UV. Poliolefiny posiadają niewielki współczynnik absorpcji w szerokim spektrum promieniowania i z tego względu w niewielkim stopniu je pochłaniają. Jednakże wraz ze skracaniem długości fali, rośnie również wartość molowego współczynnika absorpcji poliolefin, który wzrasta szczególnie w zakresie promieniowania UVC ( $100\text{-}280 \text{ nm}$ ). Spośród laserów dostępnych na rynku, najkrótszą długość fali  $\lambda=157 \text{ nm}$  generuje laser  $\text{F}_2$ . Řezníčková i współpracownicy [202] aktywowali laserem  $\text{F}_2$  powierzchnię PE i uzyskali niewielkie zmniejszenie kąta zwilżania z  $95$  do  $62^\circ$ . W badaniach Lawrence i Li [204] laser ekscymerowy KrF o  $\lambda=248 \text{ nm}$  spowodował zwiększenie wartości SEP polietylenu z  $36,9$

mJ/m<sup>2</sup> do 46,1 mJ/m<sup>2</sup> oraz znaczne chropowacenie powierzchni. Breuer, Metev i Sepold [205] poddawali próbki PP działaniu lasera ekscymerowego o dwóch różnych długościach fali promieniowania i łączyli je za pomocą kleju epoksydowego. Laser o mniejszej długości fali  $\lambda=248$  nm dawał złącza o wytrzymałości na ścinanie 5,0 MPa, a o  $\lambda=308$  nm 3,6 MPa. Jednocześnie zaobserwowali drgania grup C=O i C-OH, które były bardziej intensywne przy stosowaniu lasera o mniejszej długości fali. Mohammadtaheri i współpracownicy [203] przygotowywali membrany PP traktując je laserem impulsowym ArF o  $\lambda=193$  nm. Napromieniowanie laserowe pozwoliło obniżyć kąt zwilżania próbek wodą z 130 do maksymalnie 75° przy stosowaniu większej mocy lasera. Absorbpcja promieniowania UV powoduje silne drganie grup C=C i C-H, które ulegają dysocjacji [198] i w wyniku kontaktu z tlenem atmosferycznym ulegają utlenieniu.

Przy zgrzewaniu wykorzystuje się lasery impulsowe emitujące w zakresie podczerwieni, o wysokiej mocy 120-1000 W: CO<sub>2</sub>, Nd:YAG (Granat itrowo-glinowy Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) o  $\lambda=1064$  lub 532 nm i HPDL (*High Power Diode Laser*) na bazie kryształów GaAlAs [199, 201]. Stapianiu laserowemu nie towarzyszą zmiany chemiczne powierzchni [198]. Zgrzewaniu poddawane są dwa materiały, z których jeden jest przezroczysty, a drugi silnie absorbujący promieniowanie (domieszkowany np. nanorurkami węglowymi) [201]. Zgrzewanie laserowe odbywa się dla podobnych materiałów np. UHMWPE i LDPE. Przy łączeniu dwóch różniących się polimerów należy zastosować wspomaganie plazmowe lub inną metodę aktywacji powierzchniowej, która powoduje zminimalizowanie różnic w zwilżalności [206, 207]. Torrisii współpracownicy [201] pokazali, że potrzeba od 60 do 240 sekund, aby otrzymać wytrzymałe połączenie zgrzewane między PE i UHMWPE

W aktywacji laserowej duże znaczenie ma dobór parametrów, ponieważ łatwo można spowodować inne efekty: ablację laserową i termiczne zgrzewanie. Zastosowanie energii o dużej gęstości ( $>0,5$  J/cm<sup>2</sup>) prowadzi do ablacji – bezpośredniej fragmentacji łańcuchów polimerowych oraz częściowego stopienia powierzchni. Dopiero przy gęstości poniżej 0,5 J/cm<sup>2</sup> przy maksimum w 0,22 J/cm<sup>2</sup> obserwuje się formowanie grup C=O [205]. Największy wpływ na efektywność aktywacji laserem impulsowym ma ilość pulsów. Przy niewielkiej ilości pulsów ( $< 100$ ) zmiany chemiczne są niewidoczne. Dopiero przy 1000-3000 impulsach obserwuje się powstanie grup C=O. Również długość fali promieniowania ma znaczenie. Najwięcej grup funkcyjnych pojawia się przy promieniowaniu energetycznym  $\lambda=193$  nm, niewiele mniej przy  $\lambda=248$  nm i znacznie mniej przy  $\lambda=308$  nm, natomiast lasery o widmie z zakresu podczerwieni nie powodują zmian chemicznych. Formowanie grup funkcyjnych

przy aktywacji laserowej możliwe jest jedynie w atmosferze tlenowej. Breuer i współpracownicy [207] wykazali, że w atmosferze helu grupy funkcyjne nie powstają, natomiast w czystym tlenie pojawia się ich najwięcej. Mniejszy wpływ ma częstotliwość pulsów lasera. Znaczny skok zawartości grup C=O pojawia się przy niskiej częstotliwości 0-2 Hz a dalszy wzrost powoduje jedynie logarytmiczny przyrost.

### Porównanie aktywacji laserowej z innymi metodami

Mandolino i współpracownicy [208] porównywali wytrzymałość na ścinanie złączy klejowych wykorzystujących PP i HDPE jako podłoże i klej cyjanoakrylowy jako spoiwo. Porównano aktywację laserową (laser Nd:YVO4  $\lambda=355$  nm i 1064 nm) i nakładanie primerów. Względem PP obie metody uzyskały wysokie wyniki wytrzymałościowe odpowiednio 1500 N dla nakładania primerów i ok. 1530 N dla lasera UV. Natomiast dla HDPE odpowiednio 500 N i 870 N. Zastosowanie lasera w podczerwieni dało zbliżone rezultaty do lasera UV.

Green, Guild i Adams [209] porównywali skuteczność wielu metod aktywacji powierzchniowej polipropylenu. Aktywowane powierzchnie łączyli za pomocą kleju poliuretanowego. Wyniki zebrano w **Tabeli 8**. W tym badaniu obróbka laserem o emisji w zakresie światła IR oraz aktywacja elektrochemiczna nie były skuteczne. Pozostałe metody uszeregowano malejąco według efektu adhezyjnego: aktywacja płomieniowa > plazmowanie niskociśnieniowe > fluorowanie > wyładowania koronowe > plazmowanie atmosferyczne.

**Tabela 8.** Porównanie aktywacji laserowej na tle innych metod obróbki PP

Metoda obróbki	Zawartość tlenu %	Szorstkość [nm]	Wytrzymałość na ścinanie [MPa]
Próba odniesienia	0,50	-	0,07
Wyładowania koronowe	6,69	1,325	2,72
Aktywacja płomieniowa	7,58	1,173	3,47
Fluorowanie gazem 10% F <sub>2</sub> 90% N <sub>2</sub>	10,30	0,616	2,96
Plazma niskociśnieniowa O/N	12,99	0,699	3,35
Plazma atmosferyczna w powietrzu	-	-	1,97
Laser diodowy IR $\lambda=940$ nm	1,90	-	0

Aktywacja elektrochemiczna Ag(II)	2,70	-	0
--------------------------------------	------	---	---

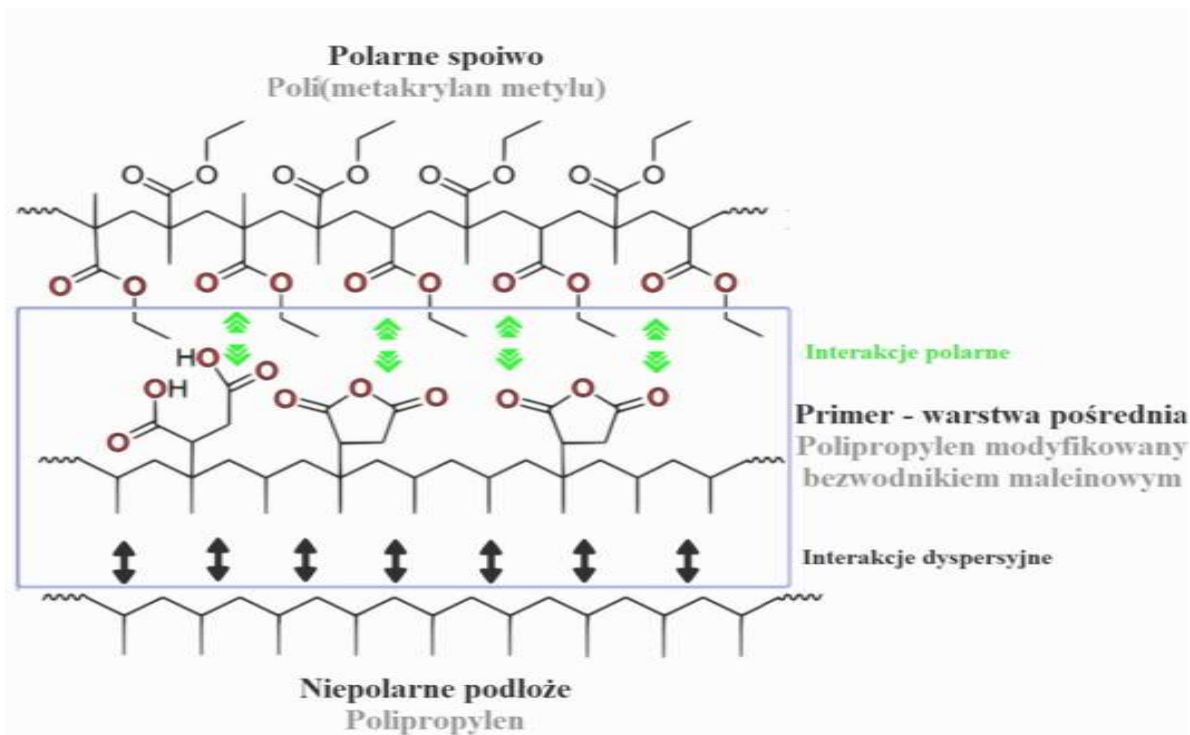
## 8. Nakładanie primerów

Nakładanie primerów w przypadku poliolefin traktowane jest jako alternatywne rozwiązanie w podstawowej obróbce materiału, jednakże może służyć również w obróbce dodatkowej przy zastosowaniu aktywacji powierzchniowej (po procesie plazmowania atmosferycznego, wyładowań koronowych) dla zwiększenia efektu adhezyjnego.

Primery (podkłady adhezyjne, grunty) do poliolefin to zazwyczaj rozcieńczone (<5% wag.) roztwory substancji aktywnych, które po naniesieniu na podłoże i odparowaniu tworzą cienką, przezroczystą warstwę o grubości 2-8  $\mu\text{m}$  [247]. Czasami stosowane są w postaci pasty aktywowanej termicznie lub cienkiej, przylepnej błony. Kompozycje te nie są klejami, lecz zwiększają przyczepność trudnozwilżalnych polimerów. Substancje aktywne są zbudowane z części hydrofobowej łączącej się z niepolarnym podłożem na drodze dyfuzji molekularnej oraz z części hydrofilowej, która poprzez adsorpcję fizyczną wiąże polarne składniki klejów i farb malarskich (**Rys. 23**).

Oprócz zwiększania przyczepności, primery mogą być stosowane również do wygładzenia chropowatej powierzchni, do zabezpieczenia powierzchni przed rozwojem grzybów i drobnoustrojów oraz przed działaniem promieniowania UV, do zmiany właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej, do zwiększenia odporności złącza na działanie wilgoci, rozpuszczalników, olejów i zwiększonej temperatury.





Rys. 23. Oddziaływanie substancji aktywnej w primerze z łączonymi materiałami

W przemyśle stosowane są również promotory adhezji, które w odróżnieniu od primerów, nie działają powierzchniowo, lecz w masie, jako kompatybilizatory niemieszających się materiałów. Działają jak chemiczny most, który poprzez wiązania kowalencyjne spaja substancje polarne z niepolarnymi. W ten sposób materiały hydrofobowe mogą łączyć się z dodatkami mineralnymi, włóknami nieorganicznymi, umożliwiając również mieszanie polimerów o zróżnicowanej polarności.

Primery mają wiele zalet wyróżniających je spośród innych metod obróbki podstawowej :

- zwiększają przyczepność niepolarnych tworzyw sztucznych,
- nie powodują degradacji materiału,
- nie tworzą słabej warstwy granicznej,
- mogą być stosowane w małej jak i dużej skali produkcyjnej,
- są niedrogie i możliwe do wprowadzenia w każdej chwili,
- możliwość nakładania manualnego lub automatycznego,
- mogą być użyte niezależnie od kształtu powlekanego przedmiotu,
- poza zwiększaniem przyczepności, mogą pełnić inne funkcje.

Główną wadą primerów są występujące w ich składzie szkodliwe substancje chemiczne: rozpuszczalniki, metale ciężkie i składniki chlorowane, które mogą stanowić niebezpieczeństwo dla środowiska naturalnego i zdrowia pracowników pracujących przy ich nakładaniu. Z tego powodu przy zwiększonej skali produkcji stanowiska robocze muszą być wyposażone w wyciągi gazów. Trwają również prace nad sporządzeniem primerów o bezpieczniejszym składzie – bez dodatku substancji chlorowanych i metali ciężkich.

Istnieje kilka grup substancji, które mogą być użyte do przygotowania podkładów adhezyjnych do poliolefin. Wśród nich można wymienić alkiloaminy, kompleksy metali przejściowych, kompozycje białkowe na bazie dopaminy, trialkilborany, funkcjonalizowane poliolefiny i kopolimery akrylanowo-terpenowe [210-215]. Zostały one opisane w publikacji przeglądowej [216].

### **8.1. Alkiloaminy**

Aminy znane są z właściwości katalitycznych reakcji polimeryzacji cyjanoakrylanów. Z tego względu wykorzystywane są jako składniki aktywne podkładów adhezyjnych, w szczególności: aminy alifatyczne, aromatyczne i polimeryczne np. 4-dimetyloaminobenzaldehyd, 2-dimetyloaminoetanol, 4-dimetyloaminobutan-1-ol, trietylenotetraamina, 4-diwiniloaminopirydyna, 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en [211, 217-220, 239].

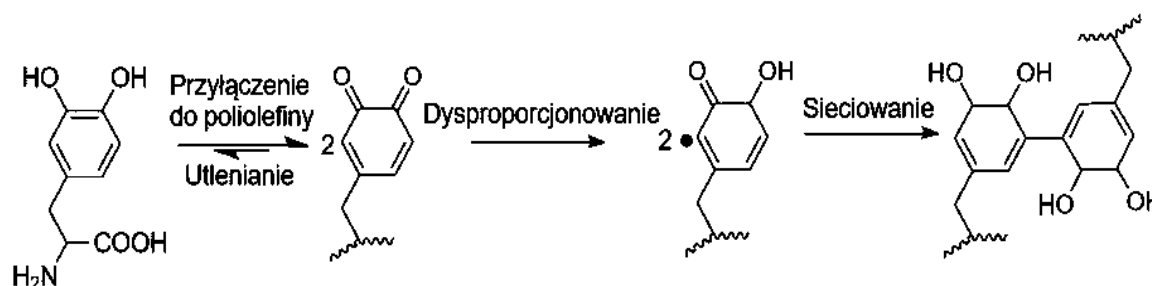
Primery zawierają niskie stężenie aminy (0,05-2%) w polarnym rozpuszczalniku: etanolu, izopropanolu lub acetonie. Im niższe stężenie, tym skuteczniej działa primer [217]. Z powierzchnią poliolefin oddziałują na sposób adhezji dyfuzyjnej i z tego względu nierozgałęzione aminy o długich łańcuchach (C10-C12) węglowodorowych zapewniają większą adhezję [219]. Część niepolarna przenika w głąb podłoża, a na powierzchni pozostają grupy aminowe, które polimeryzują składniki kleju. Powodują również niewielki wzrost zwilżalności po nałożeniu na powierzchnię [211]. Aminy intensywnie katalizują polimeryzację poliolefin, z tego względu często klej nie ma czasu, aby zakotwiczyć się w materiale podłoża [240] i należy zastosować inhibitory tej reakcji. Połączenie należy przygotować w ciągu 1-24 godzin od nałożenia primera, ponieważ dłuższa ekspozycja na działanie powietrza, powoduje utlenianie amin. Warto zaznaczyć, że czas ten wydłuża się przy zwiększaniu ilości atomów węgla w łańcuchu alkiloaminy. Jak pokazali Okamoto i Klemarczyk [217], rozgałęziona distearyloalkiloamina z łańcuchem alkilowym złożonym

z 4 węgli straciła aktywność po 20 min, a z 18 węgli po 24 godzinach. Ponowne nałożenie primera odnawia aktywność składników.

## 8.2. Kompleksy metali przejściowych

Kompleksy acetyloacetonianowe metali przejściowych (Mn, Co, Sn, Al, Zr, Ti) lub związki zawierające fosfor: fosforyn triizodecyłu, tryfenylofosfina wykazują zdolność do polimeryzacji klejów cyjanoakrylowych, akrylowych, estrowych i epoksydowych poprzez koordynację grup funkcyjnych [212, 221] a także poprzez katalizowanie reakcji utleniania węglowodorów [100-103]. Największą skuteczność wykazują związki kobaltu i cyny [222]. Stosowane są jako roztwory 0,3-1% fluorowanych alkoholi lub toluenu, które nakładane cienką warstwą o optymalnej grubości 90 nm, migrują w poliolefinach na głębokość do 1  $\mu\text{m}$  [223]. Podkłady adhezyjne oparte o kompleksy metali przejściowych poza wysoką wytrzymałością złącz, zapewniają im znaczną odporność na wilgoć i nie powodują powstawania słabej warstwy granicznej [222]. Z drugiej strony pełna polimeryzacja nanoszonej substancji klejowej zajmuje nawet kilka dni [223].

## 8.3. Kompozycje białkowe na bazie dopaminy



**Rys. 24.** Mechanizm samorzutnej polimeryzacja dopaminy w środowisku zasadowym [225]

Substancje zwiększające przyczepność poliolefin można spotkać również w naturze. Małże są w stanie przyczepić się do każdej powierzchni, nawet do silnie hydrofobowego poli(tetrafluoroetyleny). Właściwość tą zawdzięczają zawartemu w śluzie białku zawierającemu mieszaninę aminokwasów, w szczególności lizynę, hydroksyprolinę i dopaminę (3,4-dihydroksy-L-fenylalaninę) [224]. Dopamina uczestniczy w reakcjach sieciowania (**Rys. 24**) oraz tworzenia silnych oddziaływań kowalencyjnych i dyspersyjnych

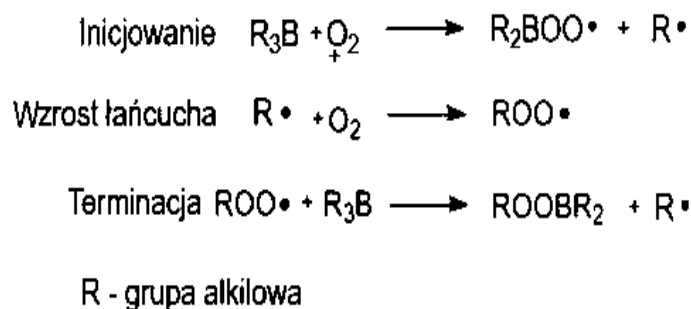
z podłożem. Pirokatechina, zawarta w strukturze 3,4-dihydroksy-L-fenylalaniny łatwo ulega utlenieniu do formy chinonowej, która ulega samorzutnej polimeryzacji.

Roztwory wodne o stężeniu 0,1-2 mg/l chlorku dopaminy polimeryzują w środowisku zasadowym o pH=7,5-8,5. W tym pH zachodzi etap utleniania. Zanurzone w roztworze przedmioty pokrywają się błoną o grubości 50 nm [226]. Powierzchnia pokryta polidopaminą charakteryzuje się większą zwilżalnością. Xi i współpracownicy [225] zanurzali próbki PE w roztworze dopaminy i obserwowali obniżenie kąta zwilżania wodą z 127° do 92,8° w przypadku roztworu 0,1 g/l i do 68,2° w bardziej stężonym roztworze 1 g/l. W ciągu 91 godzin następowała dalsza polimeryzacja, która skutkowała zmniejszeniem kąta zwilżania do 41,9°. Po 40 dniach przebywania w ciepłej wodzie kąt zwilżania tak przygotowanych próbek zwiększył się jedynie o 5°.

W celu utworzenia komercyjnego primera mieszaninę monomerów akrylowych polimeryzuje się poprzez dodanie inicjatora, a następnie utworzony polimer miesza się z dopaminą i emulgatorami [213, 227]. Jednakże w przypadku poliolefin uzyskanie wysokiej przyczepności wiąże się z koniecznością wcześniejszej aktywacji powierzchniowej.

#### 8.4. Trialkilborany

Dwuskładnikowe podkłady adhezyjne na bazie boranów składają się z kompleksów boranów z aminami (3-metoksypropyloamina, imidazol, heksametylenodiamina, 1,3-diaminopropan) oraz środków dekompleksujących np. kwasu glutarowego. Pod wpływem środków dekompleksujących uwalniają się trialkilborany, które w reakcji z tlenem generują rodniki inicjujące polimeryzację monomerów akrylowych po oderwaniu atomów wodoru [214, 228-231] (**Rys. 25**).



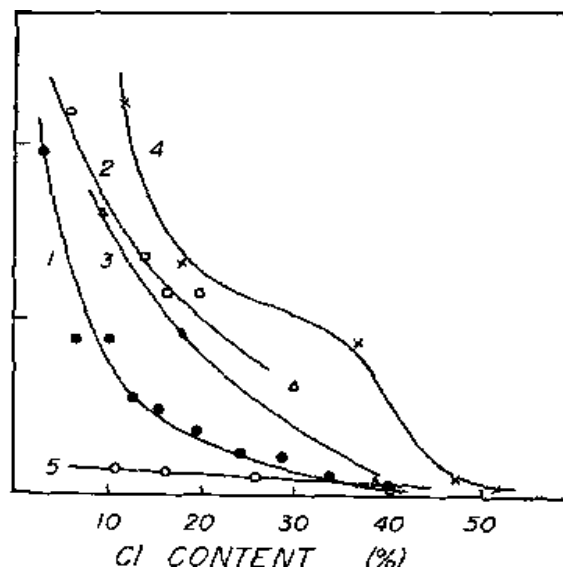
**Rys. 25.** Rodniki powstałe w wyniku utleniania trialkilboranów [214]

Po wymieszaniu składników, nakładane są one na jedną stronę klejoną i po czasie 1 min łączone z drugim materiałem. Złącza adhezyjne przygotowane w ten sposób charakteryzują się bardzo wysoką wytrzymałością i odpornością na długotrwałe działanie wysokich temperatur [230]. Mogą być również stosowane do innych materiałów, zwłaszcza do klejenia podłoży metalicznych [231]. Jednakże wadą tych podkładów adhezyjnych jest krótki okres przechowywania od 55 do 103 dni, który można wydłużyć dodając stabilizatory rodników, zagęszczacze i pochłaniacze wilgoci np. aminy hydroksylowe, maleinian dibutyli [229].

### 8.5. Funkcjonalizowane poliolefiny

Najszerzej poznaną i wykorzystywaną grupą podkładów do poliolefin stanowią funkcjonalizowane poliolefiny. Wykorzystywane są również jako kompatybilizatory i środki sprzęgające do tworzyw sztucznych. Popularność zawdzięczają połączeniu niskiej ceny z wysoką wydajnością w postaci primera i znakomitej poprawie właściwości adhezyjnych trudno zwilżalnych tworzyw sztucznych. Wykazują kompatybilność z klejami epoksydowymi, poliuretanowymi i akrylowymi [4]. W tej grupie można wyodrębnić poliolefiny chlorowane (CPO) i niechlorowane (NCPO) [215, 232]. Obie grupy mogą być modyfikowane bezwodnikiem maleinowym, który zwiększa kompatybilność, wytrzymałość złącza adhezyjnego, a także zdolność do substytucji kolejnych monomerów [233].

CPO składają się z chlorowanego polipropylenu o średniej masie molowej około 15 tys. g/mol i stopniu podstawienia chlorem 10-25% wag. [234, 235] co nadaje im elastyczność i amorficzność struktury. Ponadto chlor powoduje, że poliolefiny stają się niepodatne na ogień. Podstawieniu ulega najbardziej podatny, trzeciorzędowy atom węgla. CPO mniej chlorowane odznaczają się wyższym stopniem krystaliczności, mniejszą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach polarnych, lecz znacznie większymi właściwościami adhezyjnymi niż w przypadku CPO o większym stopniu funkcjonalizacji (**Rys. 26**) [73].



**Rys. 26.** Zależność pracy adhezji od zawartości chloru w primerze zawierającym chlorowany polipropylen. 1) Izotaktyczny PP w tetrachloroetylenie w 100°C; 2) izotaktyczny PP w tetrachloroetanie w 110°C; 3) izotaktyczny PP w tetrachloroetanie w 130°C; 4) izotaktyczny PP z reakcji w suspensji z NaCl w 100°C; 5) ataktyczny PP w tetrachloroetylenie w 100°C [234]

Primery na bazie chlorowanych poliolefin to roztwory 5-10% wag. [4] w rozpuszczalniku organicznym (toluen, ksylen, heptan, octan butylu) lub dyspersje wodne typu O/W o rozmiarze micel 0,2-1  $\mu\text{m}$  [236] kompatybilne z klejami cyjanoakrylowymi, poliuretanowymi i dwuskładnikowymi klejami epoksydowymi. Jednakże emulsje wodne CPO z powodu niskiej zwilżalności polipropylenu i długiego czasu odparowania, nie wykazują dobrych właściwości wytrzymałościowych.

Chlorowane poliolefiny często modyfikuje się dodatkowo bezwodnikiem maleinowym lub monomerami akrylowymi, które zwiększają polarność łańcucha polimerowego, a przez to ilość interakcji z nakładanymi klejami i powłokami [237-239]. Dodatkowo roztwory primera wzbogaca się o żywice polimerowe, które ułatwiają jego rozprowadzanie i zwiększają właściwości adhezyjne oraz odporność na starzenie. Primery oparte o chlorowany polipropylen najlepiej nadają się do łączenia i malowania poliolefin. Jednakże możliwe jest ich wykorzystanie również do łączenia poliolefin z innymi materiałami. McDonnell [240] wykazał, że wytrzymałość na ścinanie jest większa w ogólności dla PP niż dla PE i maleje w następującej kolejności przedstawionej w **Tabeli 9**. Wynika z niej również, że primery na bazie CPO są mniej skuteczne względem powierzchni aluminiowych, PMMA, PC i gum poliolefinowych.

**Tabela 9.** Wytrzymałość na ścinanie złącz klejowych przygotowanych z użyciem primeru opartego o chlorowany polipropylen i kleju cyjanoakrylowego względem podłoży wykonanych z różnych materiałów [240]

Material	Primer	Bez primeru
Polipropylen (PP)	8,9	1,2
Poliacetal	7,7	0
PP-poliwęglan	6,4	0
Poli(metylopentan)	6,3	0
Polietylen (PE)	6	0
PP-stal	5,1	0
PE-Stal	4,7	0
PP-PMMA	3,7	0
PE-aluminium	3,1	0
PE-poliwęglan	3,1	0
Poli(tetrafluoroetylen)	3	0
PE-PMMA	2,9	0
PP-aluminium	2,1	0
Guma poliolefinowa	1,1	0,3

Beevers i Norris [4] badali wytrzymałość na ścinanie połączeń polipropylenu z aluminium metodą pojedynczej zakładki (*lap shear*). Porównywali efektywność różnych technik aktywacji powierzchniowej względem nakładania primeru 5-10% CPO w toluenie. Uzyskali następujące rezultaty:

1. Zanurzenie w mieszaninie chromowej 1,66kN
2. Pokrywanie primerem 1,48kN
3. Wyładowania koronowe 1,27kN
4. Aktywacja plazmowa 0,4kN
5. Mechaniczne chropowacenie strumieniem SiO<sub>2</sub> 0,6kN
6. Obróbka płomieniowa 0,4kN
7. Przemycanie trichloroetanem 0,1kN

Do grupy NCPO zaliczyć można modyfikowane na drodze wolnorodnikowego szczepienia poliolefiny, które w odróżnieniu od CPO nie zawierają szkodliwego chloru i jako

podkłady nadają złączu większą odporność na działanie rozpuszczalników organicznych [241].

NCPO powstają poprzez modyfikację polipropylenu przy użyciu bezwodnika maleinowego [241, 242] bezwodnika ftalowego [243] i heksametylenodiaminy [244]. Powodują one zwiększenie zwilżalności poliolefin. Jednakże badania J. E. Lawniczak i innych [241] wykazały, że w stosunku do CPO primery oparte na NCPO dawały od 24 do 40% niższe wyniki w teście wytrzymałości na oddzieranie pod kątem 90° i od 15 do 57% pod kątem 180°.

Grupa badawcza Novaka [242] otrzymywała iPP-g-MAH (izotaktyczny polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym). Uzyskali produkt szczepiony w 1,4% bezwodnikiem maleinowym. Po nałożeniu na próbki PP zauważyli zmniejszenie kąta zwilżania z 95° do 46° i równoczesny wzrost swobodnej energii powierzchniowej z 30,2 mJ/m<sup>2</sup> do 38,6 mJ/m<sup>2</sup>.

Polipropylen (PP) i polietylen (PE) szczepiono w roztworze bezwodnikiem ftalowym [243]. Próbkę o najwyższym stopniu szczepienia PE 2,5% i PP 2,8% zmieniły kąt zwilżania odpowiednio z 104 do 79° i z 108 do 84°.

## 8.6. Kopolimery akrylanowo-terpenowe

W ostatnich latach powrócono do dawnej koncepcji primerów opartych na hydrofobowych kopolimerach akrylowo-terpenowych [245, 246]. Są one szczególnie interesujące, ponieważ ich źródłem są substancje pochodzenia naturalnego (cytrusy, terpentyna).

Jednym z kopolimerów jest hydrofobowy poli(akrylan izobornylu) [246], który ze względu na podobieństwo strukturalne, wykazuje adhezję do polipropylenu. Jednocześnie posiada znaczną odporność na utlenianie i może być stosowany jako kompatybilizator do tworzyw sztucznych oraz dodatek adhezyjny do tuszy drukarskich [247]. Jako część hydrofobowa w tych połączeniach mogą być wykorzystywane inne terpeny jak limonen,  $\beta$ -pinen,  $\alpha$ -fenchon,  $\beta$ -fenchon i sabinen, z kolei jako baza akrylowa kwas akrylowy, metakrylan metylu i akryloamid.

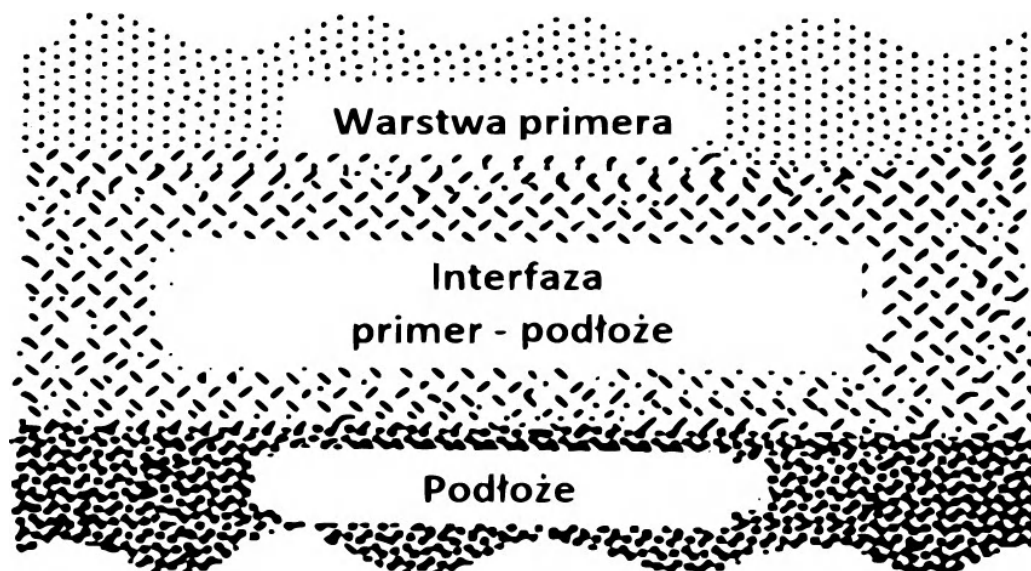
Kopolimery akrylanowo-terpenowe są stosowane w primerach w dużym stężeniu 10-50%, posiadają niską średnią masę cząsteczkową ok. 6000 g/mol i temperaturę zeszklenia w zakresie 95-105°C [245]. Macarthur [246] przygotowywał primery poprzez rozpuszczenie 20% wag. poli(akryloamidu izobornylu) w ksylenie. Powłoki lakiernicze, które zawierały



warstwę tego primeru odznaczały się w wielu przypadkach całkowitą odpornością na oddziaływanie w teście kratki. Jednakże warstwa tego polimeru była również bardzo krucha i wrażliwa na uderzenia. Z tego względu przygotowano emulsje wodne poli(akrylanu izobornylu), które oprócz wysokiej przyczepności do polipropylenu, zapewniały warstwę o zwiększonej elastyczności [235].

## 9. Mechanizm działania primerów

Powierzchnia powlekana primerem nie jest w stanie równowagi z nakładaną cieczą [223]. Z tego względu zwilżenie podłoża polimerowego przez primer rozpoczyna wzajemną dyfuzję długich łańcuchów polimerowych, z których składa się podłoże i substancja aktywna primeru [20]. Po pokonaniu krytycznego napięcia powierzchniowego: w podwyższonej temperaturze lub obecności dobrego rozpuszczalnika, przenikają one między sobą, przeplatają i mechanicznie zakotwiczą jedne w drugich na głębokości do kilkudziesięciu mikrometrów bez utworzenia wiązań kowalencyjnych [223, 248, 249]. Czasami dyfuzja składników złącza zachodzi tak intensywnie, że po zniszczeniu złącza nie można zidentyfikować primeru, który całkowicie wniknął w strukturę podłoża [239]. Usunięcie warunków umożliwiających dyfuzję (ochłodzenie, odparowanie rozpuszczalników) zwiększa lepkość układu i zatrzymuje ruchy międzycząsteczkowe [250]. Polimer pochodzący z primeru i z podłoża ulegają jednoczesnej krystalizacji z utworzeniem kryształu eutektycznego [239]. Po zakończonym procesie zostaje utworzona wspólna faza dla łańcuchów polimerowych podłoża i substancji aktywnej primeru, zwana interfazą (**Rys. 27**). Struktura ta utrzymywana jest dzięki oddziaływaniom Van der Waalsa i wiązaniom wodorowym.



Rys. 27. Dyfuzja dwóch polimerów prowadzi do utworzenia interfazy [223]

Z drugiej strony grupy funkcyjne zawarte w substancji aktywnej primera oddziałują elektrostatycznie z grupami polarnymi obecnymi w materiale kleju, farby czy lakieru. Po adsorpcji fizycznej zachodzi adsorpcja chemiczna, której towarzyszy tworzenie wiązań wodorowych i kowalencyjnych [239]. Primery stanowią zatem warstwę pośredniczącą i muszą być kompatybilne zarówno z podłożem jak i nakładaną warstwą łączonego materiału.

Clemens [249] jako jeden z pierwszych odkrył, że primery oparte o chlorowane poliolefiny (CPO) migrują w niepolarnych podłożach. Za pomocą technik spektroskopii elektronów i spektrometrii masowej badał polipropylen powlekany primerem na bazie CPO i następnie lakierowany. Badania pokazały, że niewiele chloru pozostaje w naniesionej warstwie primera. Wykryty został natomiast w niepolarnym podłożu i warstwie lakieru.

Ryntz [235] badała dyfuzję primerów za pomocą znakowania fluorescencyjnego. Zidentyfikowała w podłożu polipropylenowym polimer pochodzący z primera, który uległ migracji na głębokość kilku mikrometrów. Ponadto pokazała, że rodzaj rozpuszczalnika ma znaczny wpływ na głębokość penetracji.

Voytutskii [20] stwierdził, że wytrzymałość utworzonego złącza adhezyjnego zależy od ruchliwości łańcuchów polimerowych pochodzących z podłoża i primera oraz szerokości utworzonej przez nie interfazy. Yang i Garton [223] dodali, że ważne są również parametry nakładanego kleju/warstwy malarskiej: jego rozpuszczalność w podłożu, stopień dyfuzji i polimeryzacji.

Wiele parametrów wpływa na adhezję dyfuzyjną polimerów z udziałem primerów, stąd trudno dobrać optymalne warunki do każdego procesu. Zależą one od właściwości materiałów

tworzących złącze adhezyjne – podłoża, primera i kleju. Poniżej wymieniono kilka najważniejszych parametrów i przytoczono badania, które potwierdzają ich znaczenie.

### 9.1. Czas kontaktu

Złącza dyfuzyjne wymagają czasu na migrację substancji aktywnej w podłożu i utworzenie trwałej interfazy. Ponadto ruchy Browna obu makrocząsteczek prowadzą do dalszych splątań, które zwiększają ilość interakcji między dwoma materiałami. Z tego względu wraz z upływającym czasem wytrzymałość złącz dyfuzyjnych ulega zwiększeniu. McDonnell [240] przeprowadził badania, w których sprawdzał wpływ czasu na wytrzymałość połączeń zawierających primer CPO. Po 30 sekundach od utworzenia złącza uzyskał wytrzymałość  $1,7 \text{ N/mm}^2$ , po 360 sekundach  $3,1 \text{ N/mm}^2$ , po 1 godzinie  $7,2 \text{ N/mm}^2$  i po 100 godzinach  $9,8 \text{ N/mm}^2$ . Z kolei wytrzymałość malała wraz z wydłużającym się okresem, po którym sklejało poliolefinowe podłoża z naniesionym primerem. Wytrzymałość ta była największa po 30 sekundach od odparowania rozpuszczalnika  $9,0 \text{ N/mm}^2$ , utrzymywała się przez 300 sekund, a po 24 godzinach wynosiła jedynie  $2,7 \text{ N/mm}^2$ .

### 9.2. Temperatura

Wraz ze wzrostem temperatury układu primer-podłoże, łańcuchy polimerowe stają się elastyczne i mobilne, zdolne do wzajemnego przenikania. W praktyce przemysłowej popularne jest wygrzewanie w piecach po procesach malowania i lakierowania w temperaturze niewiele mniejszej od temperatury mięknięcia polimeru np. dla PP  $100\text{-}120^\circ\text{C}$ . Inną metodą jest nakładanie gorących roztworów podkładów adhezyjnych lub umieszczenie etapu obróbki właściwej bezpośrednio po procesie przetwórczym, kiedy części są jeszcze gorące. Często złącza dyfuzyjne powstają nawet bez wcześniejszej obróbki powierzchniowej, jedynie poprzez dostarczenie ciepła i termiczne zgrzanie podobnych do siebie pod względem chemicznym materiałów.

Wielu badaczy doniosło o znacznym wpływie temperatury na złącza dyfuzyjne. Aoki [234] wykazał, że praca adhezji wzrasta liniowo wraz ze wzrostem temperatury nakładania primera. Zależność ta jest widoczna zwłaszcza dla primerów opartych o izotaktyczny chlorowany polipropylen. W badaniach Ryntz [237] przy  $25^\circ\text{C}$  primery CPO migrowały w polipropylenie na głębokość  $4 \mu\text{m}$ , a w temperaturze  $121^\circ\text{C}$  osiągały  $10 \mu\text{m}$ . Mirabella i Dion [251] przy użyciu transmisyjnej mikroskopii rentgenowskiej zmierzili głębokość dyfuzji CPO w polipropylenie  $0,75 \mu\text{m}$  bez obróbki termicznej oraz  $14 \mu\text{m}$  dla wygrzewanego

przez 3 godziny w piecu w 121°C. Hall [129] wykazała 50% wzrost wytrzymałości na ścinanie złączy klejowych PP / primer / klej epoksydowy po wygrzewaniu ich przez 3 godziny w temperaturze 100°C i o 87% po wygrzewaniu w 120°C względem wytrzymałości złączy przygotowanych w temperaturze pokojowej. Z kolei wraz z rosnącym się czasem ogrzewania wytrzymałość złącza malała. Po 24 godzinach wytrzymałość na ścinanie uległa zmniejszeniu o 50%.

### 9.3. Rodzaj rozpuszczalnika

Rolą rozpuszczalnika w adhezji dyfuzyjnej jest zwilżenie i napęcznienie warstwy wierzchniej polimeru, tak aby rozluźnić gęsto upakowaną strukturę i dopuścić do migracji substancji aktywnej primera [129]. Rozpuszczalnik powinien być zbliżony pod względem chemicznym do materiału, na który ma być stosowany oraz charakteryzować się zwiększoną lotnością. Badania Yanga i Gartona [223] wskazują, że aby spowodować pęcznienie poliolefin, parametr rozpuszczalności Hildebranda musi znajdować się między 8-9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> tj. 16-18 MPa<sup>1/2</sup>. Wśród rozpuszczalników, które spełniają ten warunek występują węglowodory aromatyczne, cykliczne i liniowe: ksylen, toluen, cykloheksan, metylocykloheksan, oktan; węglowodory chlorowane: tetrachlorek węgla, dichlorobenzen, trichlorometan, tetrachloroetan, dichlorobutan, chlorek cykloheksylu i terpeny: limonen, kumen [129, 234, 238]. Aoki wykazał niewielki wpływ rozpuszczalników na działanie primera opartego o chlorowany polipropylen [234]. Dla tego polimeru większą rozpuszczalnością charakteryzowały się węglowodory niż rozpuszczalniki chlorowane. Hall [129] dokonała pomiarów współczynnika dyfuzji i wytrzymałości na oddzieranie dla kilku rozpuszczalników względem powierzchni poliolefin: PP, PE i BOPP (**Tabela 10**). Wśród badanych rozpuszczalników największe rezultaty wytrzymałościowe uzyskała przy użyciu dichlorobutanu.

**Tabela 10.** Wpływ różnych rozpuszczalników w primerze na współczynnik dyfuzji i wytrzymałość na oddzieranie w złączach klejowych wykorzystujących poliolefiny jako podłoża

Rozpuszczalnik	PP		PE		BOPP	
	D	F	D	F	D	F
Toluen	5,9	1680	17,1	670	12,8	1760
Ksylen	1,7	1525	8,49	760	3,61	2160
Dichlorobenzen	0,73	1460	9,94	725	0,68	2370

Dichlorobutan	0,62	1900	11,30	900	0,66	2350
Chlorek cykloheksylu	0,07	1640	5,91	690	0,08	1350
D - współczynnik dyfuzji · 10 <sup>9</sup> [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]; F - Wytrzymałość złącza na ścinanie [N]						

Ryntz [235] stwierdziła, że rozpuszczalniki o wysokiej temperaturze wrzenia nie są odpowiednie do przygotowania primerów ze względu na to, że pozostają dłużej w strukturach polimerowych i zmniejszają spójność zewnętrznej warstwy tworzywa.

Bonnerup i Gatenholm [252] badali ilość rozpuszczalników, które uległy retencji w polipropyle, warstwie farby poliuretanowej (PUR) lub w podkładzie adhezyjnym bazującym na CPO za pomocą odwróconej chromatografii gazowej (**Tabela 11**).

**Tabela 11.** Adsorpcja rozpuszczalników (ml/g) przez polipropyle, warstwę farby poliuretanowej i podkład adhezyjny zmierzona techniką odwróconej chromatografii gazowej [252]

Rozpuszczalnik	PP	CPO	PUR
Pentan	22,1	16,1	25,0
Heksan	41,8	32,9	41,4
Heptan	92,6	77,8	77,8
Oktan	219,6	197,8	159,0
Nonan	542,6	509,6	356,1
Benzen	57,4	70,3	230,7
Toluen	131,1	231,5	531,0
Ksylen	305,7	529,4	1201,1
Metanol	13,1	15,0	192,9
Etanol	15,6	22,0	282,8
Chloroform	32,8	50,3	277,3
Tetrahydrofuran	49,2	111,3	196,0

Z badań wynika, że warstwa lakieru poliuretanowego wykazuje największą podatność na działanie rozpuszczalników, a polipropyle najmniejszą. Adsorpcję w polipropyle wykazują rozpuszczalniki alifatyczne z czego znaczny wzrost obserwuje się od 8 węgli w łańcuchu. Z kolei dla CPO i lakieru najlepszym rozpuszczalnikiem okazał się ksylen, który szczególnie intensywnie oddziaływał z lakierem poliuretanowym.

#### 9.4. Stężenie substancji aktywnej primera

Niektóre substancje aktywne wymagają znacznego stężenia, aby działały jako primery. Dzieje się tak w przypadku chlorowanych poliolefin. Tomasetti i współpracownicy [253] badali stopień dyfuzji CPO w podłożu PP przy dwóch różnych stężeniach roztworu CPO w ksylene – 2,5 g/l i 20 g/l. W przypadku czystego PP zauważyli niewielki wzrost dyfuzji bardziej stężonego roztworu, jednakże przy zawartości 23% EPDM w PP wzrost ten był sześciokrotny.

Podobnie wysokie stężenie primerów jest potrzebne w przypadku primerów akrylowo-terpenowych, które wymagają stężenia od 10 do 50% [246] przy czym primery bardziej stężone wykazują większą stabilność i skuteczność w zwiększaniu przyczepności poliolefin jako emulsje wodne [245].

Inne substancje aktywne w primerach wymagają bardzo niskiego stężenia np. dla primerów na bazie kompleksów metali przejściowych jest to 0,03-0,5% [223], a dla alkiloamin 0,1-0,25%. Okamoto i Klemarczyk [217] pokazali, że primery na bazie metyldistyaryloaminy o stężeniu powyżej 0,5% siedmiokrotnie zmniejszają wytrzymałość na ścinanie złącz PP połączonych klejem cyjanoakrylowym.

W przypadku naturalnych primerów opartych o roztwory dopaminy odnotowano znaczne zwiększenie zwilżalności polietylenu (bez primera 115°) po zastosowaniu coraz bardziej stężonych roztworów kolejno: 0,2% 98°; 0,4% 78°; 0,6% 76°; 0,8% 70° i 1,0% 68° [225].

### **9.5. Ciężar cząsteczkowy substancji aktywnej primera**

Substancje aktywne primera mogą być zarówno polimerami, jak i związkami małowcząsteczkowymi, jednakże wspólną cechą ich budowy chemicznej, sprzyjającą adhezji dyfuzyjnej są przyłączone aktywnego centrum wydłużone łańcuchy alkilowe o prostej, nierozgałęzionej budowie.

Długie makrocząsteczki chlorowanych poliolefin zapewniają lepsze rezultaty wytrzymałościowe niż substancje aktywne o niższej masie cząsteczkowej [217]. Jednakże efekt adhezyjny nie jest uzyskiwany natychmiast i potrzeba czasu, aby substancje zdążyły przeniknąć do materiału podłoża [20]. Mirabella i Dion [251] określili, że CPO o  $M_w=20$  tyś. g/mol dyfunduje ponad 1000 razy szybciej niż ten sam CPO o  $M_w=120$  tyś. g/mol niezależnie od temperatury.

Yang [219] wykazał, że trialkiloaminy o dłuższym łańcuchu alkilowym (C8, C10) silniej zwiększają przyczepność polietylenu niż alkiloaminy o krótszym łańcuchu (C4). Ponadto te pierwsze dużo trudniej jest usunąć z podłoża za pomocą rozpuszczalnika niż

krótkołańcuchowe alkiloaminy. Poza tym ważne było ułożenie podstawników przy atomie azotu. W przypadku rozgałęzionych trialkiloamin zawada przestrzenna znacznie ogranicza właściwości adhezyjne primera, także nawet wysoka masa cząsteczkowa nie przyspiesza migracji primera. Podobne rezultaty uzyskali Okamoto i Klemarczyk [217], którzy dla distearylometyloamoniowych karboksylanów o łańcuchu alkilowym o ilości węgla C2, C4, C18 otrzymali maksymalnie kolejno 21, 22 i 27 MPa.

W przypadku kopolimerów akrylanowo-terpenowych niższa masa cząsteczkowa ułatwia dyspergowanie do postaci stabilnej emulsji [245]. W związku z tym kopolimery o  $M_n=4450$  g/mol wykazywały znacznie większą adhezję względem nieaktywowanego polipropylenu niż o  $M_n=5360-6670$  g/mol.

### **9.6. Stopień krystaliczności substancji aktywnej primera**

Wraz ze stopniem krystaliczności i uporządkowaniem w obrębie struktury pierwszorzędowej i trzeciorzędowej modyfikowanego polipropylenu, który najczęściej stanowi substancję aktywną primera, rośnie przyczepność podkładów adhezyjnych [234]. Modyfikowane amorficzne poliolefiny wykazują niewielką skuteczność z powodu spadku krystaliczności i wzrostu polarnego charakteru primera, co prowadzi do usztywnienia makrocząsteczki wskutek występowania wiązań wodorowych [239]. Z tego względu losowe kopolimery akrylowo-izobornylowe odznaczają się niskimi właściwościami adhezyjnymi, podczas gdy bardziej uporządkowane kopolimery blokowe charakteryzują się dobrą przyczepnością do poliolefin [245]. Blokowe ułożenie podstawników pozwala na rozdzielenie hydrofobowego i hydrofilowego fragmentu makrocząsteczki. Blok złożony z hydrofobowych merów izobornylowych łączy się z podłożem niepolarnym, natomiast blok merów akrylowych z polarnym klejem.

Yang [219] uzyskał znacznie większe rezultaty wytrzymałościowe, gdy alkiloaminy zakończone były prostym łańcuchem (tri-*n*-oktyloamina) niż rozgałęzione (tri-izo-oktyloamina). Ponadto najbardziej wytrzymałe złącza otrzymał, gdy jako substancję aktywną stosował trialkiloaminę, w której jedną grupą alkilową zawierała długi łańcuch węglowy, a pozostałe dwie krótkie grupy metylowe.

Wynika z tego, że zawada przestrzenna w postaci długich łańcuchów bocznych lub podstawników w pozycji izo substancji aktywnej primera utrudnia wzajemne mieszanie łańcuchów polimerowych [219, 234].

## 9.7. Lepkość kleju i primera

Kleje dostępne są w różnych rodzajach, które warunkują ich lepkość, czas wiązania, skład monomerowy i sztywność. W grupie klejów cyjanoakrylowych, te posiadające najmniejszą lepkość dają złącza najbardziej wytrzymałe natomiast bardziej specjalistyczne kleje w formie żelowanego cyjanoakrylanu etylu dają złącza o relatywnie niskiej wytrzymałości [240]. Yang i Garton [223] wyjaśnili, że niższa wytrzymałość złącz wynika ze zmniejszonej szybkości i stopnia polimeryzacji spoiwa.

Bai i współpracownicy [239] zauważyli podobną zależność w primerach. Wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji chlorowanego polipropylenu, rośnie lepkość primera, co ma odzwierciedlenie w otrzymywaniu coraz słabszych złączy adhezyjnych. Wraz z lepkością zmniejsza się homogeniczność roztworu primera aż do oddzielenia substancji aktywnej od rozpuszczalnika.

Lepkość wpływa również na grubość powstałej po naniesieniu warstwy. W zależności od rodzaju primera waha się ona od 100 nm do 3  $\mu\text{m}$ . Zbyt cienka warstwa primera sprawia, że bardzo szybko wnika on w spęczniony materiał podłoża i złącze klejowe nie zdąży się utworzyć. Zbyt duża ilość primera odkłada się w postaci słabej warstwy granicznej i połączenie traci mechaniczną integralność [223]. Ponadto Clemens [249] wykazał, że grubsza warstwa zaburza dyfuzję chlorowanych poliolefin w polipropylenie. Warstwa primera o grubości 3  $\mu\text{m}$  wnikała na głębokość 150  $\mu\text{m}$  (szczyt przy 100  $\mu\text{m}$  i wytrzymałość na oddzieranie 150-250 g/cm), a przy warstwie o grubości 14  $\mu\text{m}$  dyfuzja zatrzymała się na 75  $\mu\text{m}$  (szczyt przy 50  $\mu\text{m}$ ) z wytrzymałością na oddzieranie jedynie 50-100 g/cm. Z kolei Yang [219] zauważył, że wraz z grubością warstwy primera, w sposób logarytmiczny wydłuża się czas polimeryzacji alkiloamidów. Z kolei badając primery przygotowane z udziałem kompleksów metali przejściowych [223] pokazał, że warstwa aktywna powinna być bardzo cienka. Największą wartość pracy adhezji obserwował dla grubości 60-100 nm.

## 9.8. Wpływ dodatków i napelnaczy

Komercyjnie używane poliolefiny zawierają często napelniacze lub dodatki w postaci plastyfikatorów, talku, miki, włókna szklanego, stabilizatorów, uniepalniaczy czy innych polimerów. Często ulegają one migracji na powierzchnię tworzywa sztucznego, formując w ten sposób słabą warstwę graniczną, zmniejszającą adhezję [129]. Jednakże również wiele z nich pośrednio wpływa na wzrost dyfuzji substancji aktywnej primera i wzmocnienie złączy adhezyjnych (**Tabela 12**). Wokół dodatków procesowych rozpoczyna się szybki proces



krystalizacji polimeru podczas chłodzenia i z tego względu obszary te charakteryzują się większym udziałem fazy amorficznej, podatnością na atak utleniaczy, lecz ułatwionym dostępem rozpuszczalników i substancji migrujących.

**Tabela 12.** Wpływ różnych wypełniaczy i dodatków na wytrzymałość złącz polipropylen/primer/klej/polipropylen [240]

Napełniacz	Odporność na rozciąganie [N/mm <sup>2</sup> ]
Talk	7,5
Środek antyadhezyjny	7,1
Stabilizator UV	6,9
Stabilizator termiczny	7,6
Uniepalniacz	6,0
Środek antystatyczny	7,7

Aoki [234] dodawał plastyfikator do składu primera bazującego na chlorowanym polipropylenie i obserwował wpływ tego dodatku na pracę adhezji. Udowodnił, że dodatek plastyfikatora nie powoduje zmiany adhezji do 20% wag., a w ilości większej wywołuje spadek przyczepności warstwy podkładu.

Tomasetti i współpracownicy [253] sprawdzali wpływ dodatku gumy EPDM na wzrost stopnia spęcznienia PP przez ksylen. Dodatek 0-11% nie zmienił stopnia spęcznienia, jednakże dodanie 23% EPDM spowodowało dwukrotny wzrost stopnia spęcznienia, a 65% EPDM sześciokrotny. Jednocześnie stopień dyfuzji uległ znacznemu zwiększeniu dopiero przy największej ilości EPDM 65%.

Bonnerup i Gatenholm [252] zauważyli, że dodatek EPDM do polipropylenu zwiększa jego właściwości adhezyjne niezależnie od obecności w złączu warstwy primera. Ponadto w ich badaniach wraz z dodatkiem EPDM liniowo rosła wytrzymałość złącz adhezyjnych na ścinanie, mimo, że EPDM charakteryzował się większym kątem zwilżania od czystego PP.

### 9.9. Krystaliczność podłoża

Wśród poliolefin najbardziej popularne są trzy rodzaje polimerów: LDPE o stopniu krystaliczności 40-50%, HDPE o stopniu krystaliczności 60-80% i PP o stopniu krystaliczności ok. 55%. Silnie skryształizowana warstwa wierzchnia może ograniczyć lub zatrzymać migrację substancji aktywnej podkładu adhezyjnego w powlekanym materiale.

Przeciwnie, jeśli stopień krystaliczności ulegnie zmniejszeniu, wówczas wzrasta się dyfuzja składników primera.

Ryntz [235] pokazała, że polipropylen składa się z kilku warstw o zróżnicowanej budowie krystalicznej i temperaturze zeszklenia ( $T_g$ ). Szczególną strukturą charakteryzuje się warstwa wierzchnia. Podczas szybkiego chłodzenia poliolefin np. w procesie wtryskiwania, powstaje nowa warstwa wierzchnia o grubości 0,1-0,8  $\mu\text{m}$  złożona z nieregularnie rozmieszczonych okrągłych lub eliptycznych ziaren fazy amorficznej o mniejszej średniej masie cząsteczkowej niż wewnątrz materiału [251]. Zdjęcia mikroskopii TEM wskazują na duże podobieństwo utworzonej w ten sposób warstwy polipropylenu do amorficznej gumy poliolefinowej EPR. Zmieniona warstwa ułatwia dyfuzję rozpuszczalników i innych polimerów, co objawia się większą podatnością na malowanie, klejenie oraz wnikanie primerów. Jednak szerokość zmienionej fazy nie powinna przekraczać 100  $\mu\text{m}$ , ponieważ migrujące substancje mogą zakleszczyć się odpowiednio silnie jedynie w podłożu o większym stopniu krystaliczności [219, 235]. Nałożone warstwy primera, powłoki lakierniczej lub malarskiej nie powodują zmiany struktury krystalicznej poliolefin [251].

Z tego też względu polipropylen modyfikowany EPDM znany jest z łatwości w malowaniu i klejeniu, ponieważ migruje do warstwy wierzchniej i powoduje rozluźnienie struktury krystalicznej poliolefin [249, 253].

#### **9.10. Budowa chemiczna substancji aktywnej i podłoża**

Hu i współpracownicy [254] stwierdzili, że modyfikacja trudnozwilżalnego podłoża za pomocą monomerów akrylowych w kierunku zwiększenia charakteru polarnego prowadzi do zróżnicowania łańcuchów polimerowych. Makrocząsteczki funkcjonalizowane, o większej polarności, kierują się w stronę warstwy zewnętrznej polipropylenu, gdzie po nałożeniu powłoki kleju lub farby oddziałują z nią. Natomiast łańcuchy, które uległy modyfikacji w mniejszym stopniu lub niemodyfikowane migrują w głąb podłoża.

Ryntz pokazała, że najlepsze efekty adhezyjne daje niewielka modyfikacja substancji aktywnej primera [237]. Zwiększenie stopnia funkcjonalizacji przyczynia się do wzrostu różnicy w charakterze chemicznym podłoża i primera oraz zmniejszenia krystaliczności i usztywnienia makrocząsteczki wskutek występowania wiązań wodorowych. Wyniki te potwierdzają badania Aoki [234], który wykazał wzrost właściwości adhezyjnych chlorowanych poliolefin wraz ze spadkiem podstawienia chlorem. Zaznaczył również, że im silniej funkcjonalizowane są łańcuchy polipropylenu, tym bardziej zwiększa się ilość

amorficznej fazy w polimerze. Y. Bai i współpracownicy [239] obserwowali wzmocnienie odporności na oddzieranie farby malarskiej wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji chlorem do 20% wag. izotaktycznego chlorowanego polipropylenu i nagły spadek po przekroczeniu tej wartości. Podobnie w przypadku modyfikacji akryloamidem, wytrzymałość rosła do stopnia funkcjonalizacji 3,5%, a następnie malała. Hall [129] sprawdzała działanie primerów na bazie chlorowanego polipropylenu (CPP), chlorowanego polietylenu (CPE) i w pełni chlorowanego polichloroku winylu (PVC). Największą wytrzymałość na ścinanie względem podłoża PP uzyskała stosując primer CPP, z kolei primery PE i PVC odznaczały się bardzo niską skutecznością. W przypadku podłoża PE primery CPP i CPE były skuteczne. Badania te pokazują, że w przypadku adhezji dyfuzyjnej podobieństwo łączonych materiałów ma bardzo duże znaczenie.

Yang [219] sprawdzał działanie primerów na bazie alkiloamin: zawierających czwartorzędowe sole amoniowe oraz trzeciorzędowe aminy. Wykazał, że te pierwsze są mało skuteczne jako substancje do primerów, podczas gdy trzeciorzędowe aminy wykazywały znaczne właściwości adhezyjne.

### **9.11. Chropowatość**

Powierzchnia, która wydaje się na pierwszy rzut oka gładka, często w skali mikro i nanometrycznej zbudowana jest z wzniesień i dolin w skali. W przypadku chropowatej powierzchni pory te mogą być wypełnione przez większą objętość materiału niż przy powierzchni płaskiej. Z kolei wraz ze wzrostem powierzchni kontaktu rośnie również prawdopodobieństwo mieszania się substancji znajdujących się na styku faz. Zatem w przypadku, gdy łączone materiały są do siebie podobne np. polipropylen i primer na bazie modyfikowanego polipropylenu chropowatość powierzchni zwiększa efekt adhezyjny. Odwrotna zależność występuje, gdy podłoże różni się charakterem chemicznym od nakładanych substancji. Wówczas nie mogą one wypełnić szczelin i porów obecnych w materiale, zamykając pustą przestrzeń (**Rys. 4**).

Tą tezę potwierdzają badania Clemensa [249], który po delikatnym ścieraniu nie uzyskał zmiany wytrzymałości powlekanych primerem próbek PP, jednak po intensywnym chropowaceniu uzyskał ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości złącz. Ponadto Ryntz [237] stwierdziła, że powierzchnia nałożonego primera jest gładka, jednakże granica fazowa między poliolefinowym podłożem a polimerem w podkładzie adhezyjnym charakteryzuje się znaczną szorstkością.

Beevers i Nooris [4] obrabiali próbki PP z naniesionym primerem CPO przy użyciu papieru ściernego o wielkości ziaren 180 i 220 mesh, a następnie łączyli tak przygotowane podłoża z aluminium za pomocą kleju epoksydowego. Próbki chropowaczone charakteryzowały się zwiększoną wytrzymałością na ścinanie, która rosła wraz z dalszym wzrostem chropowatości (**Tabela 13**).

**Tabela 13.** Wpływ chropowatości polipropylenu na wytrzymałość na ścinanie złącz PP/primer/klej epoksydowy/Aluminium

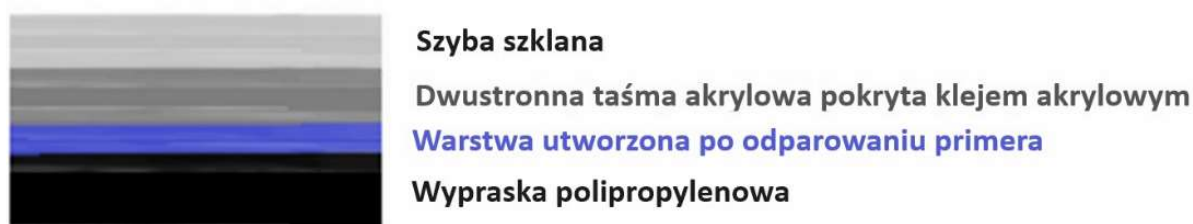
Podłoże	Bez chropowacenia	Chropowacenie papierem	
		180 mesh	220 mesh
PP	0,89	1,06	1,27
PP/EPDM	0,71	1,47	1,80

Lawniczak i współpracownicy [236, 241] badali wpływ chropowatości powierzchni primera po nałożeniu. Zauważyli, że wytrzymałość na oddzieranie układów polipropylen-primer rośnie, jeśli powierzchnia nałożonego primera jest bardziej gładka.

Można zatem stwierdzić, że chropowate podłoże promuje adhezję dyfuzyjną po nałożeniu primera ze względu na polipropylen, który stanowi zarówno materiał strukturalny podłoża, jak i primera. Z kolei substancja aktywna primera i nałożony klej lub farba różnią się w większym stopniu pod względem chemicznym. Materiały te będą chętniej do siebie przylegały, jeśli warstwa primera będzie gładka ze względu na niedokładne wypełnienie porów przy zwiększonej chropowatości podkładu adhezyjnego (**Rys. 4**). Po nałożeniu primera oraz warstwy primera na podłoże następuje migracja składników między warstwami złącza adhezyjnego, w wyniku której wzrasta szorstkość interfazy na styku materiałów.

### III CEL I ZAKRES BADAŃ

Firma Maflow Plastics Poland w Ostaszewie Toruńskim produkuje plastikowe części samochodowe wykonane najczęściej z polipropylenu, przy wykorzystaniu techniki formowania wtryskowego. Specjalnością tej firmy są duże elementy wyposażenia samochodu np. podłogi, ściany grodziowe, słupki nadwozia czy nadkola. Spośród tych części największym ryzykiem obarczone są ściany grodziowe, używane w samochodach typu kombi np. VW Caddy 4 i Caddy 5. Ryzyko to wynika z połączenia wyprasek polipropylenowych z szybą szklaną za pośrednictwem dwustronnej piankowej taśmy pokrytej cienką warstwą kleju akrylowego. W celu zwiększenia przyczepności, miejsce połączenia na wyprascie polipropylenowej pokrywa się podkładem adhezyjnym (primerem) za pomocą gąbki filcowej osadzonej na końcu buteleczki polietylenowej. Schematyczną strukturę złącza adhezyjnego powstałego po przygotowaniu całej ściany grodziowej przedstawiono na **Rysunku 28**.



**Rys. 28.** Schematyczna struktura złącza adhezyjnego powstałego na linii produkcyjnej ścian grodziowych

W samochodzie część montowana jest w taki sposób, że szyba znajduje się od strony pasażerskiej (**Rys. 29**). Odklejenie lub zniszczenie szyby stanowi bezpośrednie zagrożenie dla życia pasażerów samochodu.



**Rys. 29.** Położenie szyby w ścianie grodziowej wewnątrz samochodu

W związku z dużym ryzykiem, części muszą spełnić rygorystyczne testy wytrzymałościowe, aby zostały dopuszczone do dalszego montażu w samochodzie. Testy przeprowadzane są w kabine wytrzymałościowej, która sprawdza całą zmontowaną ścianę grodziową (**Rys. 30**) według normy DIN 16742:2013-10. Części naciskane są przez kwadratowy stalowy trzpień o boku 10 cm, którego głowica podłączona jest do czujnika mierzącego siłę nacisku. W każdym obszarze szyby połączenie musi wytrzymać obciążenie  $2150 \text{ N/cm}^2$ , które stanowi średnią szacowaną siłę z jaką towar uderza w ścianę grodziową.



**Rys. 30.** Badania wytrzymałościowe całych ścian grodziowych według normy DIN 16742:2013-

Do zwiększenia przyczepności polipropylenu wykorzystywany jest jeden z najbardziej skutecznych podkładów adhezyjnych na rynku - Adhesion Promoter 4298UV firmy 3M. Podkład ten posiada kilka wad: jest kosztowny, jest klejący i łatwo przywiera do rękawic i rąk pracowników, którzy przenoszą go na inne obszary części niepoddane klejeniu, lepki przez co warstwa primera różni się lokalnie grubością, powodując naprężenia w powstałym złączu klejowym. Ponadto Adhesion Promoter 4298UV zawiera substancje potencjalnie niebezpieczne – chlorowane poliolefiny, które nie są stabilne i ulegają dysocjacji z wydzieleniem chloru, co powoduje spadek ich właściwości adhezyjnych, naraża metalowe przedmioty na wpływ korozji, wpływa na bezpieczeństwo pracowników i stwarza możliwość przedostania się chloru do środowiska naturalnego.

Zarówno w projekcie Caddy 4, jak i Caddy 5 pojawia się problem odklejających szyb, które są przyczyną kosztownych reklamacji. Moim pomysłem na rozwiązanie tego problemu było przygotowanie kompozycji podkładu adhezyjnego dla firmy, który mógłby rozwiązać ten problem a także wspierać inne projekty związane z procesami klejenia i malowania w Maflow Plastics Poland oraz innych zakładach spółki Boryszew SA. Ponadto posiadanie własnej receptury pozwala na jej dostosowanie do nowych warunków, a także nowych materiałów.

Hipoteza główna pracy doktorskiej zakłada, że możliwe jest zastąpienie chlorowanych poliolefin przez substancje niechlorowane w składzie primera i uzyskanie zbliżonej lub większej wytrzymałości na oddzieranie.

W celu poszukiwania tej substancji zastanawiałem się jaki jest mechanizm działania podkładu do poliolefin. Pierwotnie założyłem, że przyczyną wzrostu przyczepności polipropylenu jest degradacja powierzchniowa powstawanie zagłębień i porów. Jednakże po pierwszych eksperymentach, głębszym przeglądzie literatury oraz składów primerów do poliolefin wyodrębniłem substancje odpowiedzialne za wzrost wytrzymałości złącz adhezyjnych z udziałem primerów. Grupy te opisałem w **Rozdziale 8** i w publikacji przeglądowej [216].

Następne eksperymenty pokazały korzystny wpływ polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym na zwiększenie właściwości adhezyjnych polipropylenu. Nakładany w ten sposób primer zapewniał wysoką adhezję, porównywalną z podkładem adhezyjnym używanym w Maflow Plastics Poland. Jednakże główną wadą primera była konieczność nakładania w wysokiej temperaturze. Wraz ze spadkiem temperatury nakładania podkładu adhezyjnego wytrzymałość na oddzieranie złącz adhezyjnych drastycznie spadała,

roztwór ulegał żelowaniu, a warstwa primera odznaczała się w postaci białych smug lub wytrąceń.

Ten problem technologiczny był poważny, ponieważ powodował duże ryzyko poparzenia oraz narażał pracowników na zwiększoną emisję drażniącego rozpuszczalnika. Z tego względu rozpocząłem poszukiwania sposobu na obniżenie temperatury nakładania podkładu adhezyjnego, zmniejszenia efektu żelowania oraz występowania białej warstwy. Do substancji aktywnej w kompozycji dodałem żywicę wspomagającą (obniżenie temperatury nakładania primera), zmieniałem skład rozpuszczalnikowy (zmniejszenie efektu żelowania i mętności roztworu) oraz sprawdzałem wpływ surfaktantów (występowanie białych wytrąceń po nałożeniu podkładu). Ponadto wyodrębniłem trzy obszary, aby zaklasyfikować zadania postawione w doktoracie wdrożeniowym. Wszystkie trzy obszary były prowadzone jednocześnie, jednakże zwykle część wdrożeniowa zawierała największą ilość eksperymentów i badań.

### **1. Część badawcza**

Ten obszar stanowi rozszerzenie obecnej wiedzy na temat substancji używanych do komponowania podkładów adhezyjnych do poliolefin. W tej ścieżce podejmę próbę syntezy nowych, nieznanych w tym zastosowaniu substancji różnych stopniach szczeplenia, zwiększających przyczepność poliolefin. Substancje te będą możliwe do wykorzystania jako aktywne składniki primera. Obszar ten otworzy mi możliwości głębszego zaznajomienia się z wpływem różnych substancji na przyczepność polipropylenu.

### **2. Część wdrożeniowa**

Obszar ten obejmuje przygotowanie skutecznego w zwiększaniu przyczepności polipropylenu podkładu adhezyjnego z produktów występujących komercyjnie (polipropylen funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym, rozpuszczalniki, żywice pomocnicze, substancje dodatkowe). W tej ścieżce zaplanowałem opatentowanie podstawowej kompozycji podkładu adhezyjnego opartego o PP-g-MAH. Gotowy primer powinien być łatwy i szybki do przygotowania na dużą skalę produkcyjną.

### **3. Część porównawcza**

Ze względu na to, że nakładanie primerów nadal często nie jest docenianą techniką zwiększania przyczepności poliolefin, postanowiłem dokonać porównania tej metody



względem innych technik obróbki powierzchniowej polipropylenu. Drugim zagadnieniem w tej części stanowiło zastosowanie niechlorowanego primera również względem innych materiałów. W tej części zaprezentowałem również testy wdrożeniowe na maszynie wytrzymałościowej, która sprawdza całe zmontowane części (**Rys. 28**)

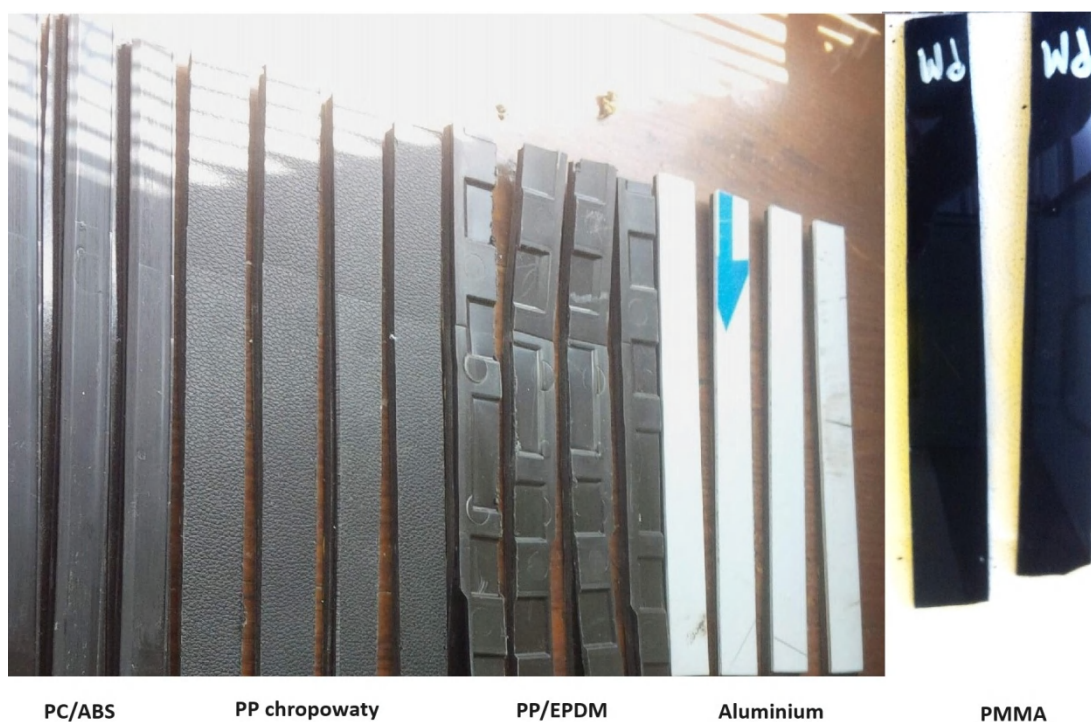
## IV MATERIAŁY I METODY

### 1. Materiały

Wszystkie materiały używane w pracy zebrano razem, ponieważ niektóre z nich były stosowane w dwóch lub trzech obszarach badawczych.

#### 1.1. Podłoża do badań

Jako podłoża do badań wytrzymałości na oddzieranie według normy ASTM D903 – 98 [255] wykorzystywano paski o wymiarach 205 x 20 x 2 mm wykonane z różnych materiałów (Rys. 31).



Rys. 31. Podłoża używane do badań wytrzymałościowych

#### Podłoża polipropylenowe

Większość testów wytrzymałościowych została wykonana z użyciem pasków PP. Próbki tego materiału wycięto bezpośrednio z płaskich fragmentów części samochodowych. W pracy wykorzystywano dwa rodzaje pasków polipropylenowych, których właściwości zestawiono w Tabeli 14 oraz cechy szczególne opisano poniżej:

1) **chropowate** o drobnej fakturze (K3N według klasyfikacji VW) podobnej pod względem szorstkości do obszaru poddanego klejeniu w ścianie grodziowej (K29). Paski zostały wycięte z oryginalnych części samochodowych do Škody Superb tworzących osłonę kłapy bagażnika (Verkleidung Heckklappe). Polipropylen zastosowany w tej części samochodowej to Hostacom TRC 352N E1 C11306 (Basell Orlen Polyolefins, Polska) napełniony w 20% talkiem, który nadaje mu większą odporność na zarysowania i udarność. Podczas procesu formowania tych części zastosowano technikę wtrysku z obojętnym gazem N<sub>2</sub>, która zapobiega powstawaniu zapadów.

2) **gładkie** wykonane z nienapełnianego polipropylenu Hostacom PPUX 9067 (Basell Orlen Polyolefins, Polska). Z tego materiału wtryskiwana jest ściana grodziowa będąca obiektem tej pracy. Próbkę te były relatywnie gładkie, ponieważ nie posiadały tekstury samochodowej.

**Tabela 14.** Zestawienie właściwości materiałowych polipropylenu używanego jako standardowe podłoże do badań wytrzymałościowych

Charakterystyka	Hostacom TRC 352N E1 C11306	Hostacom PPUX 9067	Norma badania
Masowy współczynnik szybkości płynięcia w 230°C/2.16 kg [g/10 min]	18	13	ISO 1133-1
Gęstość w 23°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,05	0,91	ISO 1183-1/A
Moduł sprężystości podłużnej w 23°C [MPa]	1900	1450	ISO 178/A1
Wytrzymałość na rozciąganie w 23°C [MPa]	22	26	ISO 527-1, -2
Temperatura mięknięcia metodą Vicata [°C]	128	147	ISO 306

### Podłoża aluminiowe

Do testów korzystano z aluminium niestopowego z gatunku AW-1050A  $\geq 99,5\%$  aluminium (PPUH Tozamet Tomasz Wajda, Polska). Charakteryzuje się ono bardzo dobrą odpornością na korozję, podatnością na formowanie na zimno oraz anodowanie i spawanie. W przemyśle samochodowym wykorzystywane jest jako materiał konstrukcyjny przewodów chłodniczych. Posiada następujące właściwości: gęstość 2,7 g/cm<sup>3</sup>; moduł sprężystości podłużnej 69000 MPa, temperatura krzepnięcia 645 °C; wytrzymałość na rozciąganie 65 MPa.

## Podłoża z innych polimerów

W przemyśle, w mniejszym zakresie niż polipropylen, wykorzystywane są również inne tworzywa sztuczne (**Tabela 15**). Z tego względu do porównania skuteczności primerów przygotowano paski ze stopu PC/ABS o nazwie Bayblend® T85 XF (Covestro AG, Niemcy) stosowanego do sztywnych elementów poddawanych procesom malowania lub klejenia np. uchwyt tablicy rejestracyjnej, elementy dekoracyjne zderzaków; ze stopu PP/EPDM z dodatkiem EPDM 12% o nazwie SABIC® PPcompound 8578 (SABIC Poland, Polska), który dzięki dodatkowi elastomeru posiada właściwości sprężyste. Materiał ten stosowany jest na zewnątrz samochodów, do elementów narażonych na drgania, wibracje i uderzenia np. w zderzaki samochodowe, listwy drzwi bocznych. Elementy wykonane z tego tworzywa często poddaje się procesom malowania, galwanizacji i klejenia.

Ponadto stosowane były również podłoża szklane oraz sztywne podłoża z wysokim połyskiem wykonane z PMMA (PLEXIGLAS®Hi-Gloss zk5BR black 9V022, Röhm GmbH, Niemcy) używane jako materiał obudowy reflektorów.

**Tabela 15.** Zestawienie właściwości materiałowych innych polimerów niż polipropylen używanych jako podłoża porównawcze w badaniach wytrzymałościowych

Charakterystyka	Bayblend® T85 XF PC/ABS	SABIC® PPcompound 8578 PP/EPDM 12%	PLEXIGLAS®Hi-Gloss	Norma badania
Masowy/Objętościowy współczynnik szybkości płynięcia [cm <sup>3</sup> /10 min]	19 (Objętościowy w 260°C/5 kg)	20 (Masowy w 230°C/2,16 kg)	3,3 (Objętościowy w w 230°C/3,8 kg)	ISO 1133- 1
Gęstość w 23°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,14	0,98	1,17	ISO 1183- 1/A
Moduł sprężystości w 23°C [MPa]	2300	1450	2400	ISO 178/A1
Wytrzymałość na rozciąganie w 23°C [MPa]	54	17	62	ISO 527-1, -2
Vicat Softening Temperature [°C]	136	-	100	ISO 306

## 1.2. Taśmy klejące

W badaniach wytrzymałościowych wykorzystywano dwa rodzaje dwustronnych taśm klejących o szerokości 20 mm. Większość testów przeprowadzono przy użyciu taśmy DuploCOLL 56066 (Lohmann, Polska). Charakteryzuje się następującymi właściwościami: wytrzymałość na ścinanie (23°C)= 50 N/625 mm<sup>2</sup>, wytrzymałość na oddzieranie (23°C)= 25 N/25 mm). Taśma ta była wykorzystywana do testów wytrzymałości na oddzieranie peel 180° zgodnie z normą ASTM D903 – 98. Taśma składa się z pianki polietylenowej o grubości 3,2 mm pokrytej klejem akrylowym. Wytrzymałość kohezyjna tej taśmy podczas testów wynosiła 45-65 N.

W celu osiągnięcia większych wartości wytrzymałości na oddzieranie stosowano taśmę DuploCOLL 935 F (Lohmann, Polska). Taśma ta składała się ze spienionego kopolimeru etylowo-octanowowinyloвого o grubości 2,0 mm pokrytej tym samym klejem akrylowym co taśma DuploCOLL 56066. Taśma ta posiada większą wytrzymałość na ścinanie (23°C)= 115-300 N/500 mm<sup>2</sup>.

## 1.3. Handlowo dostępny modyfikowany polipropylen

Do komponowania mieszaniny podkładu adhezyjnego poszukiwano komercyjnego polipropylenu funkcjonalizowanego innymi substancjami niż chlor. Kopolimer ten posłużył jako substancja aktywna w mieszaninie primera. Zastosowanie gotowych składników umożliwia wdrożenie kompozycji podkładu adhezyjnego bez konieczności rejestracji nowych substancji chemicznych i związanych z tym kosztami.

Pozyskano w sumie 16 funkcjonalizowanych poliolefin pochodzenia komercyjnego, których właściwości zebrano w **Tabeli 16**. Najczęściej spotykanym polimerem był polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (12 pozycji), otrzymano również PP modyfikowany kwasem akrylowym (2 pozycje), metakrylanem glicydyłu (1 pozycja) oraz liniowy polietylen o niskiej gęstości szczepiony bezwodnikiem maleinowym (1 pozycja). Standardowo polimery te są stosowane w przemyśle jako promotory adhezji, czyli substancje dodawane w celu poprawy kompatybilności składników mieszanin polimerowych np. z pigmentami, włóknami szklanymi, węglanem wapnia, ale również do poprawy mieszalności stopów polimerowych np. PP- PLA, PP-PBT, PP-PA, PP-ABS, PP-PC.

Nowością w badaniach było zastosowanie funkcjonalizowanych poliolefin w innym obszarze tj. jako składnik primerów, roztworów działających powierzchniowo, a nie w masie.

**Tabela 16.** Zestawienie funkcjonalizowanych polipropylenów dostępnych handlowo, stosowanych jako substancje aktywne w primerach

Nr	Nazwa	Producent	Rodzaj polimeru	Temperatura mięknięcia [°C]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Masowy współczynnik płynięcia [g/10min]	Stopień szczypania [%]
1	G-3003	Westlake Chemical Corporation	PP-g-MAH	162	-	90,0	1,20
2	E-43P		PP-g-MAH	154	0,93	-	1,20
3	Bondyram 1001LE	Polyram Group, Izrael	PP-g-MAH	160	0,90	75,8	0,66
4	Bondyram 1001		PP-g-MAH	163	0,91	105,7	1,00
5	Bondyram 2102		PP-g-MAH	160	0,91	192,0	1,43
6	Polybond 1001N		PP-g-AAc	161	0,91	41,3	6,31
7	Bondyram 4108K		LLDPE-g-MAH	121	0,91	1,1	0,99
8	Polybond 3150	Crompton Co., Polska	PP-g-MAH	165	0,91	20,0	0,50
9	Sigma Aldrich	Sigma-Aldrich, Belgia	PP-g-MAH	156	0,93	-	8-10
10	PMA-L	Toyobo, Japonia	PP-g-MAH	70	-	-	1,60
11	Scona TSPP 10213GB	BYK, Niemcy	PP-g-MAH	130-140	0,90	50	2,00
12	Scona TPPP 8104PA		PP-g-GMA	-	-	40-100	2,50
13	Priex 20097	Solvay, Francja	PP-g-MAH	160-164	-	25-30	0,45
<b>PP-g-MAH</b> - polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym; <b>PP-g-GMA</b> - polipropylen modyfikowany metakrylanem glicydyłu							

Jako próby odniesienia wykorzystano EO107 CPP 29,5% Cl (Guangzhou Liza Biotechnology, Chiny), CY-9124P 22% Cl; 1,5% MAH (Toyobo, Japonia) oraz Adhesion Promoter 4298UV (3M, Polska) wykorzystywany standardowo na linii produkcyjnej w fabryce Maflow Plastics Poland.

Funkcjonalizowane poliolefiny pozyskiwano w ciągu całego doktoratu, z tego względu niektóre z nich były często badane, podczas gdy inne tylko jednokrotnie.

#### 1.4. Handlowo dostępne żywice polimerowe

Dla uzyskania większego efektu adhezyjnego kompozycji primera, dodawano do niej żywice wspomagające. Żywice te podobnie jak funkcjonalizowany polipropylen, są dostępne komercyjnie jako dodatki adhezyjne, składniki klejów i powłok. Właściwości komercyjnych żywic polimerowych zebrano w **Tabeli 17**. Zebrano w sumie 5 różnych żywic wspomagających. Najczęściej były to żywice akrylowe (2 pozycje), żywice poliestrowe (2 pozycje) i żywica poliuretanowa (1 pozycja).

**Tabela 17.** Właściwości komercyjnych żywic wspomagających dodawane dla zwiększenia efektu adhezyjnego w kompozycji primera

Nr	Nazwa	Producent	Rodzaj polimeru	Średnia masa molowa [g/mol]	Temperatura mięknięcia [°C]	Lepkość dynamiczna [mPa · s]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Liczba kwasowa [mg KOH/g]
1	NeoCryl B-842	Covestro Coating Resins, Polska	kopolimer akrylanu etylu i metakrylanu metylu	110000	155	50-100	1,08	<1
2	NeoCryl B-722		kopolimer akrylanu etylu i metakrylanu metylu	-	135	400	1,17	6,5
3	Uraflex EU86X		aromatyczna żywica poliuretanowa	-	-	700-1200	0,91	1,5-2,2
4	Vitel 5833B	Bostik, Polska	Rozgałęziona żywica poliestrowa	9800	99	-	1,26	0-5
5	Vitel 7400 NSN		nasycona żywica poliestrowa	42500	100	60	-	-

#### 1.5. Polipropylen używany podczas chemicznej modyfikacji

Spośród poliolefin materiał ten jest najszerzej wykorzystywany w przemyśle samochodowym. Popularność zawdzięcza korzystnej cenie, najniższej gęstości spośród poliolefin (0,85-0,93 g/cm<sup>3</sup>), łatwości w formowaniu w temperaturze przetwórczej nieprzekraczającej 300°C oraz wysmienitemu balansowi między sztywnością a udurością. Z polipropylenu wykonana jest ściana grodziowa do samochodu Caddy V, w której problem technologiczny. W pracy wykorzystano polipropylen w trzech postaciach.

## **Polimer ziarnisty**

Polipropylen ziarnisty o grubości ziaren 375-500  $\mu\text{m}$  służył do przeprowadzenia reakcji funkcjonalizacji polipropylenu. Za pomocą drobnoziarnistego polipropylenu izotaktycznego ( $d=0,85 \text{ g/cm}^3$ ;  $T_m=160-165^\circ\text{C}$ ; Sigma-Aldrich, Niemcy) wykonano pierwsze syntezы o numerach od 1 do 8 oraz od 70 do 73. Drobnoziarnisty polipropylen był szczególnie interesujący ze względu na większą powierzchnię, która mogła zostać utleniona podczas ozonowej modyfikacji polipropylenu. Jednakże utrudniona obróbka polimeru w tej formie uniemożliwiła uzyskanie wiarygodnych pomiarów masy po zakończonej syntezie. Z tego względu zmieniono polimer ziarnisty na granulát.

## **Granulat polimerowy**

Większość syntez prowadzono na kopolimerze polipropylenowym Total PPC 6742 (MFI=7,5 g / 10 min;  $d=0,905 \text{ g/cm}^3$ ;  $T_m=165^\circ\text{C}$ ; Total Research and Technology Feluy, Belgia). Polimer ten, w formie granulatu o średnicy 2,5-4,5 mm, jest używany w Maflow Plastics Poland do produkcji wtryskowych części samochodowych.

### **1.6. Monomery i utleniacze**

Do reakcji funkcjonalizacji stosowano szereg monomerów i utleniaczy, aby pokazać ich wpływ na zmianę właściwości adhezyjnych polipropylenu.

Kwas chlorosulfonowy 98,0% (Alchem, Poland), metakrylan glicydyłu 97% (Pol-Aura, Polska), kwas akrylowy, bezwodny 99,0% stabilizowany 0,01% eterem monometylowym hydrochinonu (Sigma-Aldrich, Polska), bezwodnik maleinowy 99,0% (Sigma-Aldrich, Polska), bezwodnik ftalowy 99,0% (International Enzymes Limited, Wielka Brytania), alkohol allilowy 99,0% (British Drug Houses Ltd, Wielka Brytania), styren 99,0% stabilizowany (Pol-Aura, Polska), diizobutyloamina 95,0% (Fluka Chemie AG, Szwajcaria).

Bezwodnik ftalowy dodatkowo oczyszczono poprzez ogrzewanie w chloroformie w temperaturze  $61^\circ\text{C}$ . Nerozpuszczony osad odfiltrowano na sączku karbowanym a przesącz krystalizowano w temperaturze  $3^\circ\text{C}$ . Powstały krystaliczny osad odsączono a następnie powtórzono całą procedurę, uzyskując czysty bezwodnik ftalowy.

Mieszaninę chromową uzyskano poprzez rozpuszczenie  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  99% (Polskie Odczynniki Chemiczne, Polska),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96% (Polskie Odczynniki Chemiczne, Polska) i  $\text{H}_2\text{O}$  w proporcjach 1 : 17,5 : 1,2 wag. w temperaturze  $65^\circ\text{C}$ . Po rozpuszczeniu uzyskano



czerwony, klarowny roztwór, który przechowywano w szklanym słoiku ze szkła oranżowego zabezpieczonym dodatkowo filmem parafinowym.

Do aktywacji ozonowej użyto ozonu pozyskanego z generatora ozonu (KoronaOzon, Polska). Ozon wytwarzano przy przepływie czystego tlenu 3,5 ml/min i natężeniu generatora 0,506 A.

### **1.7. Rozpuszczalniki**

Rozpuszczalniki były stosowane we wszystkich obszarach badań. Podczas syntez chemicznych do rozpuszczenia polipropylenu stosowano ksylen (mieszanina izomerów) 98,5% (Sigma-Aldrich, Polska), dekalinę mieszanina izomerów 98% (Sigma-Aldrich, Polska) i cykloheksan 99,5% (Pol-Aura, Polska). Do strącania polimeru po syntezie użyto acetonu 99,5% (Alchem, Polska).

Dekalinę dodatkowo oczyszczono poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem przy 10 torr (0,013 bar). Zbierano frakcję o temperaturze wrzenia 60-61°C.

Do oczyszczenia inicjatorów używano chloroformu 98,5%, metanolu 99,8% i acetonu 99,8% (Alchem, Polska).

Aceton, ksylen, dimetylosulfotlenek czda (Stanlab, Polska), cykloheksan, woda podwójnie destylowana, emulgator - dodecylosiarczan sodu czda (Warchem, Polska) służyły do rozpuszczenia katalizatora – bezwodnego  $\text{FeCl}_3$ .

Do oczyszczania podłoży do badań wytrzymałościowych używano izopropanolu (99,7%, Sigma-Aldrich, Polska).

Do przygotowania primerów wykorzystano różne rozpuszczalniki: ksylen, toluen 99,5% (Warchem, Polska), dekalinę, 1,1,2,2-tetrachloroetan 99,0% (Sigma-Aldrich, Polska), kumen 99,9% (Pol-Aura, Polska), (+)-limonen 95,0% (Pol-Aura, Polska), metylocykloheksan 99,0% (Laboratorium Discounter, Niderlandy), octan n-butyłu 99,0% (Warchem, Polska), octan amylu 98,0% (Warchem, Polska).

1,1,2,2-Tetrachloroetan oczyszczono poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem przy 100 torr (0,133 bar). Pierwszą frakcję azeotropu z wodą 15 ml odrzucono. Główną frakcję zbierano w temperaturze wrzenia 85°C.

Kumen destylowano w temperaturze wrzenia. Pierwszą frakcję odrzucono.

Hydrolizę zasadową grup bezwodnikowych w polipropylenie modyfikowanym bezwodnikiem maleinowym przeprowadzono przy użyciu 4-(dimetyloamino)pirydyny (Sigma-Aldrich, Belgia).

## 1.8. Substancje dodatkowe

Jako inicjatory stosowano dwukrotnie krystalizowany nadtlenek benzoilu (Pol-Aura, Polska) oraz azobis(izobutyronitryl) 98% (Sigma-Aldrich, Belgia).

Nadtlenek benzoilu oczyszczono poprzez rozpuszczenie w chloroformie. Brązowe zanieczyszczenia odfiltrowano, a klarowny roztwór strącono małymi porcjami metanolu z kilkoma kroplami wody destylowanej. Otrzymany krystaliczny osad odsączono, przemywając porcją metanolu. Czysty nadtlenek benzoilu osuszono przy użyciu pompy próżniowej i  $P_2O_5$  >84% (Sigma-Aldrich, Belgia). Przechowywano go w butelce szklanej w temperaturze 3°C.

Azobis(izobutyronitryl) oczyszczono poprzez rozpuszczenie we wrzącym acetonie. Żółty roztwór krystalizowano w temperaturze 3°C. Rozpuszczalnik zdekantowano i pozostałe kryształy przemyto dwukrotnie eterem dietylowym. Po zdekantowaniu rozpuszczalnika, pozostały osad suszono przy użyciu pompy próżniowej i przechowywano w szklanej butelce, w temperaturze 3°C.

Bezwodny chlorek żelaza (III) 100% (Pol-Aura, Polska) był stosowany jako katalizator reakcji kopolimeryzacji, a dodecylosiarczan sodu pomagał w jego emulgacji w układzie ksylen / woda lub aceton / woda.

Jako substancje dodatkowe w celu zmniejszenia widoczności białych wytrąceń używano wazelinę (Ziaja, Polska) i stearynian sodu 98,5% (Warchem, Polska).

W celu zwiększenia zwilżalności podłoża przez roztwór primera zastosowano surfaktant anionowy Aerosol OT-70PG; 70% roztwór ,29ianu sodu w glikolu propylenowym / wodzie (Azelis, Polska) o napięciu powierzchniowym 26 mN/m.

Jako dodatek promujący dyfuzję intermolekularną wykorzystano samodzielnie przygotowane plastyfikatory: tereftalan dibutyli i tereftalan 2-etyloheksyli.

Tereftalan dibutyli przygotowano poprzez reakcję kwasu tereftalowego z 57% nadmiarem molowym alkoholu n-butyloвого oraz przy obecności katalizatora kwasu metanosulfonowego (17% mol. względem kwasu tereftalowego). Podczas reakcji temperatura rosła od 115 do 140°C i reakcję ukończono w czasie 7 godzin i 44 min. Po reakcji odmyto wodą katalizator a następnie odkwaszono za pomocą roztworu NaOH. Produkt reakcji charakteryzował się barwą 30 w skali Pt-Co, liczbą kwasową 0,94 mg KOH/g, zawartością 82,29% estru i 11,71% n-butanolu.

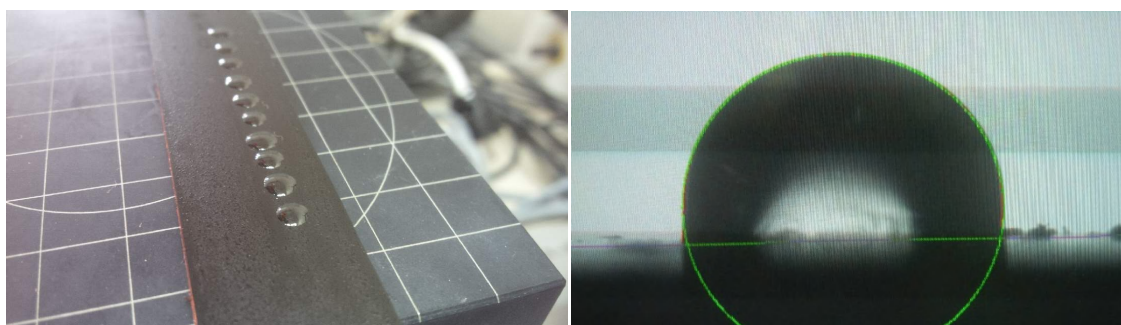
Tereftalan 2-etyloheksyli przygotowano w reakcji kwasu tereftalowego i 33% nadmiaru molowego alkoholu 2-etyloheksyloвого przy obecności kwasu metanosulfonowego (3 %

mol. względem kwasu tereftalowego) i śladowej ilości kwasu fosforowego. Temperatura reakcji wzrastała od 115 do 170°C w czasie 7 godzin i 7 min. Po reakcji odmyto wodą katalizator, produkt reakcji zneutralizowano roztworem NaOH. Produkt reakcji posiadał barwę 20 według skali Pt-Co, liczbie kwasowej <1 mg KOH/g, zawierał 83,60% estru i 14,53% alkoholu 2-etyloheksylowego.

## 2. Metody

### 2.1. Pomiar kąta zwilżania i obliczanie swobodnej energii powierzchniowej

Pomiary kąta zwilżania ( $\theta$ ) prowadzono w temperaturze pokojowej, przy użyciu dwóch cieczy: diiodometanu (ciecz niepolarna) i wody (ciecz polarna) z wykorzystaniem goniometru DSA G10 wyposażonego w system analizy kropli (Krüss GmbH, Niemcy) (**Rys. 32**).



**Rys. 32.** Po prawej – podłoże badane z naniesionymi kroplami wody; po prawej – działanie systemu analizy kropli

Otrzymane wyniki kąta zwilżania uśredniono z 10 różnych lub 5-ciu zbliżonych rezultatów pomiarowych. Swobodna energia powierzchniowa (SEP) i jej składowe polarna i dyspersyjna była obliczana komputerowo metodą Owensa-Wendta [47]. Zgodnie z tą metodą, swobodna energia fazy stałej ( $\gamma_s$ ) jest sumą jej składowej polarnej ( $\gamma_s^p$ ) i dyspersyjnej ( $\gamma_s^d$ ):

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (17)$$

Polarna składowa dotyczy oddziaływań kowalencyjnych spolaryzowanych, wodorowych, indukcyjnych, kwasowych i zasadowych, podczas gdy dyspersyjna charakteryzuje dyspersyjne siły Londona. Wyznaczenie SEP metodą Owensa-Wendta wymaga pomiaru kąta zwilżania o znanych wartościach polarnej ( $\gamma_l^p$ ) i dyspersyjnej ( $\gamma_l^d$ ) składowej. Dzięki temu można ułożyć równanie dla każdej cieczy pomiarowej:

$$0,5\gamma_l(1 + \cos \theta) = (\gamma_s^d + \gamma_l^d)^{0,5} + (\gamma_s^p + \gamma_l^p)^{0,5} \quad (18)$$

Po rozwiązaniu układu równań, wartości  $\gamma_s^d$  i  $\gamma_s^p$  mogą być użyte w równaniu (17) do wyliczenia całkowitej wartości SEP.

## 2.2. Spektroskopia całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR)

Technikę tą wykorzystywano w celu potwierdzenia struktury chemicznej funkcjonalizowanego polipropylenu po syntezie oraz komercyjnych próbek polimerów. Widma FTIR w zakresie 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  zarejestrowano przy użyciu spektroskopu Vertex 70V (Bruker Optik, Niemcy) wyposażony w układ ATR. Wszystkie widma w podczerwieni dotyczące modyfikacji chemicznej zarejestrowano jednego dnia co pozwoliło na zachowanie takich samych warunków pomiaru.

Niewielką ilość materiału badawczego w formie proszku np. z syntez umieszczano w szczelinie między podstawą aparatu a kryształem. Po dociśnięciu dźwigni próbki były prasowane do jednakowego wymiaru. Granulat polimerowy przygotowywano poprzez stopienie materiału na gorącej, gładkiej płycie i uformowanie z niego cienkiej błony o grubości  $0,048 \pm 0,003$  mm. W badaniach polipropylen funkcjonowano przy użyciu różnych monomerów, dlatego charakterystyczne pasma wypisano przy opisie poszczególnych widm.

## 2.3. Analiza elementarna (CHN)

Analiza elementarna była stosowana dla dodatkowego potwierdzenia efektywności chemicznej modyfikacji polipropylenu. Zawartość wagowa poszczególnych pierwiastków węgla, wodoru i azotu została wyznaczona przy użyciu analizatora CHN Vario Macro (Elementar Analysensysteme GmbH, Niemcy). Zawartość tlenu wyznaczono z różnicy innych składników (C, H, N i popiół).

## 2.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologię i topografię powierzchni polimerów badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (LEO Electron Microscopy Ltd model 1430 VP, Wielka Brytania) wyposażony w detektor elektronów wtórnych (SE). Próbki modyfikowanego polipropylenu zostały pokryte przed badaniem cienką warstwą złota. Analizę SEM prowadzono przy niskim ciśnieniu 50 Pa i przy napięciu przyspieszającym 20kV.

## 2.5. Badanie wytrzymałości na oddzieranie (peel 180°)

Badanie wytrzymałości na oddzieranie było podstawą analizy wszystkich eksperymentów ze względu na praktyczny, łatwy w interpretacji wynik.

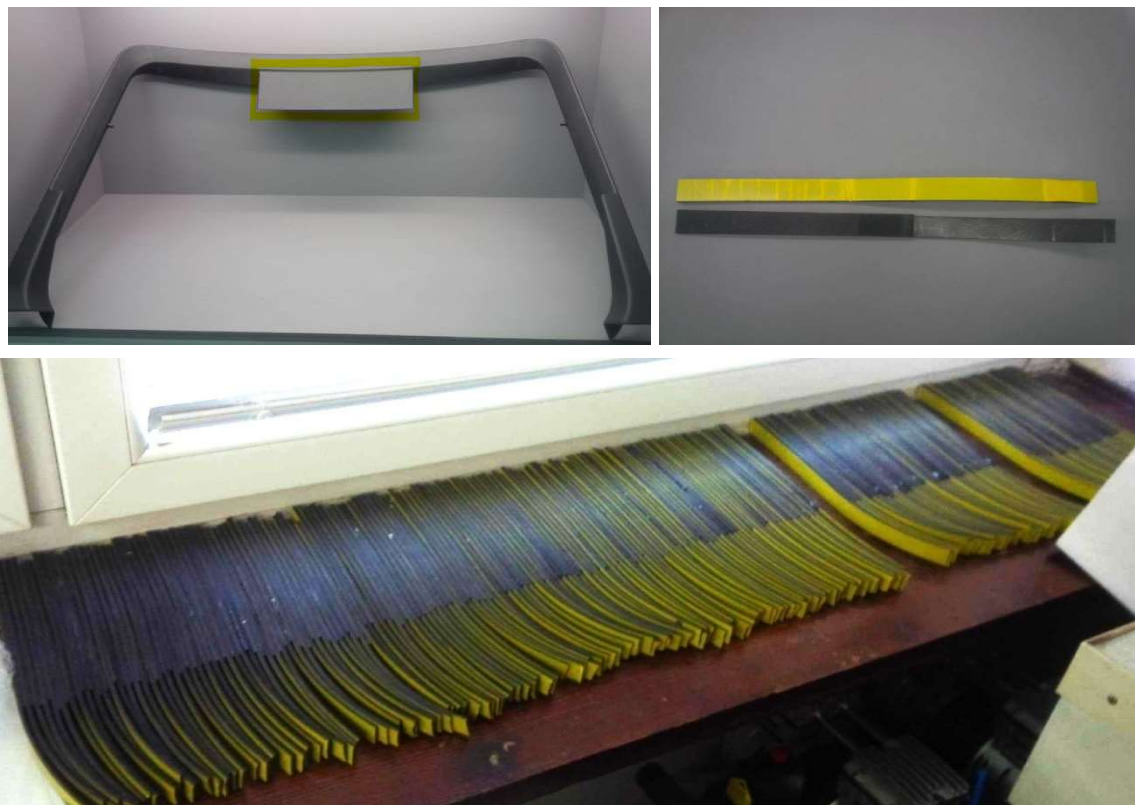
Maflow Plastics Poland dostarczało części samochodowe (**Rys. 33**), z których wycinano paski o wymiarach 20 x 203 x 2 mm, zgodnie z normą ASTM D903 – 98 [255]. Uzyskane w ten sposób podłoża były oczyszczane izopropanolem, który również jest używany na linii produkcyjnej w Maflow Plastics Poland.

Oczyszczone podłoża powlekano primerem lub przygotowywano w inny sposób. Do nakładania podkładu adhezyjnego na linii produkcyjnej wykorzystywana jest butelka LDPE zakończona chłonnym filcem zapewniającym równomierne pokrycie (**Rys. 33**). Jednakże ze względu na wysoką lepkość stężonych roztworów primera, podczas badań do nakładania używano pędzel.



**Rys. 33.** Po lewej - pędzel, którym nakładano primer przy eksperymentach badawczych; po prawej – butelka LDPE z filcem, za pomocą której primer nakładany jest na linii produkcyjnej

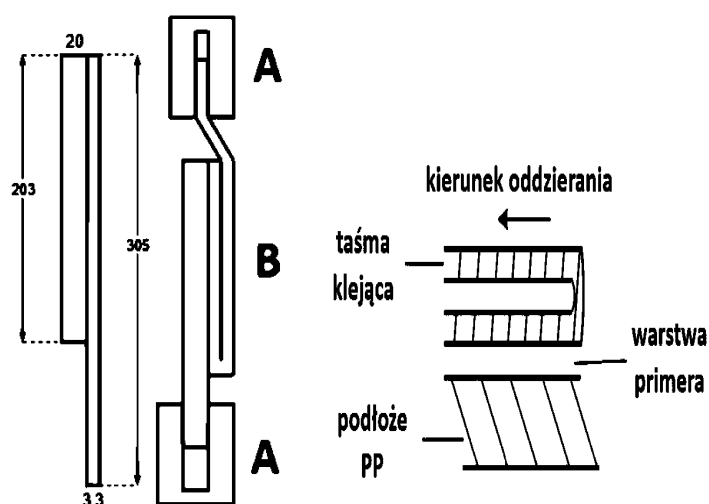
Po osuszeniu nałożonej warstwy, łączono je z piankową taśmą klejącą DuploCOLL 56066 pokrytą warstwą kleju akrylowego za pomocą prasy hydraulicznej (Bego Hydrofix, Niemcy) (**Rys. 34**). Podczas łączenia zastosowano zwykle ciśnienie około 20 bar i czas docisku 60 sekund.



**Rys. 34.** Po lewej u góry: Część samochodowa (Heckklappe), z której wykonano podłoża polipropylenowej (fragment oznaczony na żółto); po prawej u góry i na dole: próbki badawcze po połączeniu z taśmą klejącą

Po okresie kondycjonowania, tak powstałe złącza poddawano testom wytrzymałościowym 180° peel strength test. Badania przeprowadzano w temperaturze pokojowej przy użyciu maszyny wytrzymałościowej TIRA test 27025 (TIRA Maschinenbau GmbH, Niemcy) jeśli badania prowadzono w laboratorium Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu lub TestLab model HT-2402 (Testlab, Polska) w przypadku badań w laboratorium Boryszew S.A. Oddział Maflow w Chełmku. Pozycję oddzierania próbki pokazano na **Rysunku 35**. Prędkość przesuwu trawersu wynosiła 152 mm/min. Dla każdej charakterystyki wykonano przynajmniej 3 powtórzenia.

Parametr	Wartość
Rozpuszczalnik	Ksylen
Stężenie	0,5 % wag.
Temperatura nakładania	100°C
Czas nacisku	60 sekund
Wartość siły docisku	20 bar
Czas kondycjonowania	30 dni
Warunki kondycjonowania	50 % ± 5 % wilgotność, T= 23 °C ± 1 °C



**Rys. 35.** Od prawej: Standardowe warunki przygotowywania połączeń klejowych; Wymiary i ułożenie próbki (B) w zaciskach maszyny wytrzymałościowej (A); Kierunek oddzierania taśmy klejącej podczas testów wytrzymałościowych

Zaobserwowano zniszczenia kohezyjne złącza klejowego, które różniły się miejscem przerwania ciągłości złącza. Najczęściej pojawiające się zniszczenia próbek pokazano w **Tabeli 18**. Rozróżnienie rodzajów zniszczeń kohezyjnych stanowiły dodatkowe potwierdzenie wytrzymałości złącza, gdy uzyskano zbliżone wyniki pomiaru siły oddzierania.

**Tabela 18.** Rodzaje zniszczeń połączeń klejowych uzyskane podczas testów wytrzymałości na oddzieranie i odpowiadający im wygląd próbek

Rodzaj zniszczenia	Zdjęcie
Zniszczenie adhezyjne	
Zniszczenie kohezyjne w 1/3 długości próbki	
Zniszczenie kohezyjne w 1/2 długości próbki	
Zniszczenie kohezyjne w 2/3 długości próbki	
Zniszczenie kohezyjne pełne, od początku	

## 2.7. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX)

Badanie prowadzone było z użyciem pasków polipropylenowych wyciętych w kształt kwadratu o boku  $1\text{ cm}^2$ . Analizę prowadzono w komorze skaningowego mikroskopu elektronowego LEO Electron Microscopy Ltd model 1430 VP wyposażonego w spektrometr rentgenowski Quantax 200 i detektor EDX XFlash 4010 (Bruker AXS, Niemcy). Spektrometria EDX umożliwiła ilościową analizę składu pierwiastkowego powierzchni. Technika ta pozwoliła na ocenę powierzchniowej zawartości tlenu i zanieczyszczeń występujących po zastosowaniu metod wstępnej obróbki powierzchni (**Tabela 18**). Wyniki uśredniono z dwóch miejsc na analizowanej powierzchni.

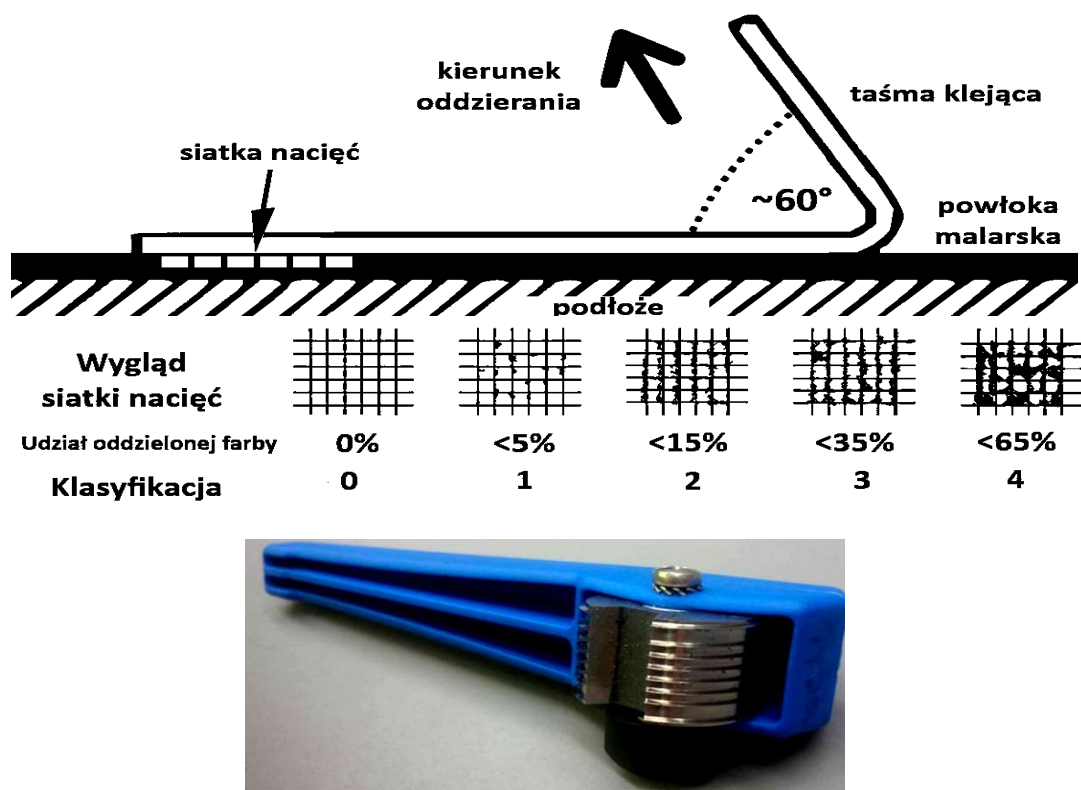
## 2.8. Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Badanie przeprowadzono na kawałkach ( $1\text{ cm}^2$ ) aktywowanych podłoży polipropylenowych. Obrazy mikroskopowe uzyskano za pomocą mikroskopu MultiMode NanoScope IIIa (Veeco Metrology Inc., Stany Zjednoczone Ameryki) wyposażonego w krzemową igłę skanującą (Veeco Metrology Inc., Stany Zjednoczone Ameryki). Mikroskop AFM pracował w trybie kontaktowym, w temperaturze pokojowej. W tej pracy pojęcie  $R_{max}$  odnosi się do maksymalnej wysokości obserwowanej na skanowanej powierzchni  $10\text{ }\mu\text{m}^2$  próbki. Wartości uśredniono przynajmniej z pięciu miejsc na badanej powierzchni.

## 2.9. Badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki

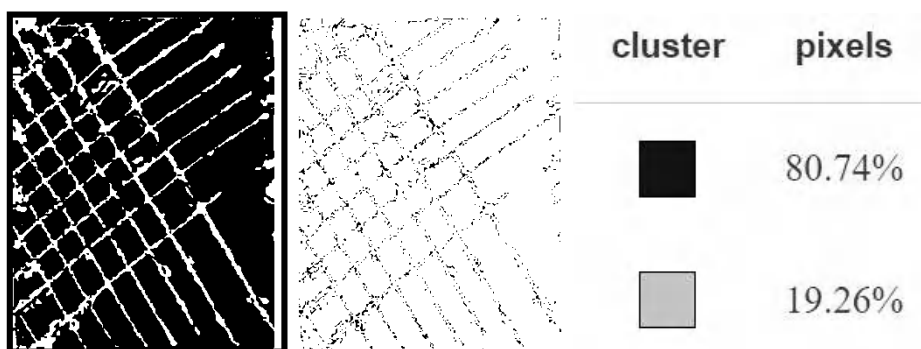
Test kratki jest popularnym sprawdzaniem wytrzymałości powłoki na oddzieranie, który pozwala w łatwy i szybki sposób ocenić skuteczność malowania i lakierowania w warunkach przemysłowych. Próbkę pokryto jedną warstwą lakieru Benecke-Kaliko Automobile Interior Color Decklack Titanschwarz (Benecke-Kaliko, Polska). Po wyschnięciu powłoki wykonano na niej krzyżowe nacięcia za pomocą Noża Petersa a następnie na naruszone miejsce naklejono taśmę klejącą o szerokości 25 mm zgodną z ISO 2409 [261]. Taśma była oderwana szybko, zgodnie z kierunkiem pokazanym na **Rysunku 36**. Po oderwaniu taśmy ilość pozostałej na niej farby była oceniana zgodnie z przytoczoną normą. Do określenia ilości farby pozostałej na taśmie po odklejeniu od podłoża wykorzystano program Image Color Summarizer [262].





**Rys. 36.** Góra – kierunek oddzierania taśmy klejącej podczas testu kratki; środek - klasyfikacja jakości powłoki adhezyjnej po teście kratki według ISO 2409; dół – nóż Petersa, który służył do wykonania siatki nacięć

Po oderwaniu taśmy ilość pozostałej na niej farby była oceniana zgodnie z przytoczoną normą. Do określenia ilości farby pozostałej na taśmie po odklejeniu od podłoża wykorzystano program Image Color Summarizer [262] (**Rys. 37**).



**Rys. 37.** Przykładowy oryginalny wynik testu kratki (lewo); odseparowanie barw przez program (środek) i procentowy udział barw (prawo)

## V CZĘŚĆ BADAWCZA

Zauważyłem, że chlorowane poliolefiny (CPO) występują w wielu składach primerów do trudnozwilżalnych tworzyw termoplastycznych, również w Adhesion Promoter 4298UV używanym na linii produkcyjnej Maflow Plastics Poland. Obserwacje te potwierdzają artykuły naukowe, w których opisano efektywność primerów CPO oraz dyfuzyjny mechanizm ich działania [4, 215, 234, 235, 241, 249, 253].

Chlorowane poliolefiny są często modyfikowane polarnymi monomerami (bezwodnik maleinowy, metakrylan metylu, akrylan butylu, kwas akrylowy, akryloamid) [73, 238, 239], które zwiększają polarność łańcuchów polimerowych. W ten sposób funkcjonalizowane chlorowane poliolefiny oddziałują silniej z nakładanymi klejami i powłokami, ponieważ rośnie ilość możliwych interakcji między tymi materiałami [233, 238, 239].

Jednakże producenci chlorowanych poliolefin zgłaszają, że materiały te odznaczają się niską stabilnością w kontakcie z powietrzem. Zalecają przechowywanie i transport tych produktów w temperaturze poniżej 40°C ze względu na ich powolny rozkład, który znacznie przyspiesza wraz ze wzrostem temperatury [263]. To sugeruje, że chlor zawarty w CPO ulega dysocjacji, a złącza są podatne na starzenie. Wolny chlor szybko wiąże się z wilgocią, tworząc korozyjny kwas solny. Użycie chlorowanych poliolefin łączy się zatem nie tylko z osłabieniem połączenia klejowego w czasie, ale również otaczających materiałów.

Ponadto obecnie istnieje trend do wycofywania substancji chlorowanych ze względu na ich szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi i środowisko naturalne. Z tego względu przepisy Unii Europejskiej odradzają wytwarzania i stosowania chlorowanych poliolefin, obarczając ich użycie wysokim cłem [264]. Te wiadomości skłoniły mnie do poszukiwania zamiennika dla chlorowanych poliolefin w składzie primera.

Kilka publikacji wspomina o poliolefinach, które były funkcjonalizowane jedynie przy użyciu polarnych monomerów [215, 241, 242, 265].

Novak i współpracownicy [242] modyfikowali izotaktyczny polipropylen bezwodnikiem maleinowym. Funkcjonalizacja prowadziła do zmniejszenia kąta zwilżania polimeru z 95° dla PP niepoddanego szczepieniu do 58° dla stopnia szczepienia 0,8% i do 46° dla 1,4%. Zmniejszeniu uległo również napięcie fazowe między PP i polioctanem winylu z 8,1 mJ/m<sup>2</sup> dla niemodyfikowanego PP do 1,3 mJ/m<sup>2</sup> dla stopnia funkcjonalizacji 0,5% i ostatecznie do 0,05 mJ/m<sup>2</sup> dla 1,4%. Zaobserwowano również wzrost wytrzymałości złączy klejowych między modyfikowanym PP i aluminium utworzonych za pomocą kleju topliwego [242].

Lawniczak, Williams i Germinario [241] porównali primery chlorowane i niechlorowane. Podłoża poliolefinowe były pokrywane primerem, następnie nakładano siatkę poliestrową i powlekano farbą i lakierem. Powstałe w ten sposób złącza oddzierano. Badania wskazują, że primery niechlorowane dają znacznie bardziej chropowatą warstwę w porównaniu do podkładów CPO. Ponadto samodzielnie podkłady niechlorowane odznaczały się zróżnicowanymi właściwościami, które zależały od rodzaju użytego do modyfikacji monomeru. Jeden z nich wykazywał znacznie mniejsze właściwości adhezyjne od primerów CPO, z kolei drugi zbliżone. Natomiast mieszaniny primerów niechlorowanych i chlorowanych nie powodowały zmniejszenia wytrzymałości połączeń adhezyjnych.

Inne badania wskazują, że primery niechlorowane zapewniają wysoką przyczepność początkową, dają warstwę o znakomitej odporności na działanie benzyny, jednakże o większej podatności na działanie wilgoci i wysokiej temperatury [265].

Zatem poliolefiny modyfikowane polarnymi monomerami stanowią ciekawą i mało poznaną alternatywę dla primerów opartych o CPO. Szczególnie interesujący wydaje się wpływ różnych monomerów oraz stopień szczeplenia na właściwości adhezyjne polipropylenu.

W ramach prac badawczych wykonano 7 syntez wstępnych z wykorzystaniem ozonowanego polipropylenu i następnie 73 syntez właściwych metodą rodnikową. Syntezy oznaczano kolejnymi numerami. Sposób prowadzenia funkcjonalizacji polipropylenu zmieniano wraz z nabywanym doświadczeniem w celu uzyskania dobrej jakości polimeru i wiarygodnych wyników badań. Szczególnie wyodrębniono syntez o numerach od 1 do 21, ponieważ dały one najwięcej informacji co do prowadzenia kolejnych reakcji rodnikowych.

W reakcjach rodnikowych polipropylen funkcjonalizowano przy użyciu kwasu akrylowego, metakrylanu glicydylu, styrenu, bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego i alkoholu allilowego. Ponadto polipropylen poddano próbom utleniania za pomocą kwasu chlorosulfonowego lub oleum. Prowadzono również reakcje hydrolizy pierścienia bursztynowego i otwarcia pierścienia epoksydowego. Wydajność reakcji określano za pomocą metody wagowej w postaci stopnia szczeplenia. Produkty identyfikowano metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR), analizy elementarnej (CHN) oraz analizą obrazów skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

W dalszym etapie produkty syntez wykorzystano do przygotowania primerów i wówczas określono ich charakterystykę adhezyjną poprzez testy wytrzymałościowe (Peel strength

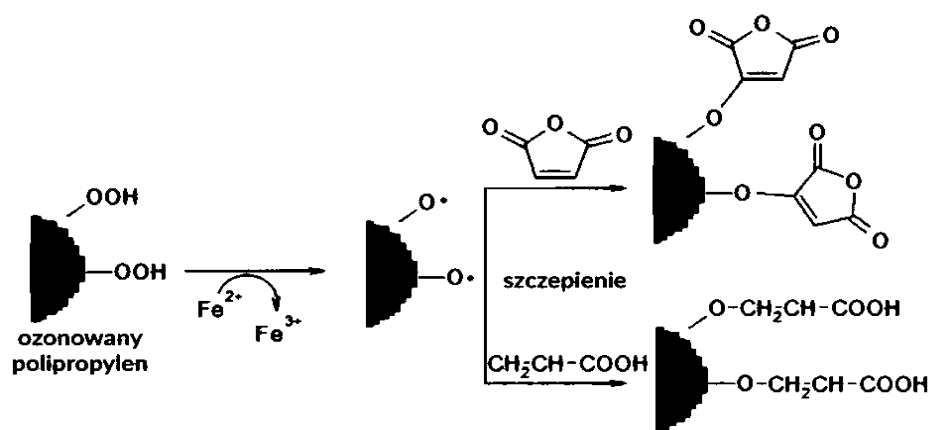
180°), oddzieranie powłoki malarskiej (Cross-cut test) oraz pomiary swobodnej energii powierzchniowej (SEP).

## 1. Modyfikacja chemiczna ozonowanego polipropylenu

Badania rozpoczęto od hipotezy zawartej w Indywidualnym Planie Badawczym:

„Degradacja ozonowa polipropylenu, poprzez powstanie większej ilości centrów rodnikowych, zwiększy zdolność do reaktywnego szczepienia tego polimeru przy użyciu bezwodnika maleinowego i kwasu akrylowego.”

Kilka artykułów wspomina o tej drodze modyfikacji polipropylenu [256-260]. Metoda polega wcześniejszym utlenieniu polimeru i wytworzeniu centrów aktywnych w postaci grup nadtlenkowych a zwłaszcza wodoronadtlenkowych. W kolejnym etapie przygotowany polimer poddaje się reakcji funkcjonalizacji, która przebiega poprzez redukcję grup wodoronadtlenkowych przy użyciu soli żelaza (II) najczęściej  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**Rys. 38**). Do zredukowanych grup tlenowych mogą zostać przyłączone monomery. Może się również zdarzyć, że monomery po przyłączeniu do głównego łańcucha polimerowego zostaną zredukowane i nastąpi przyłączenie do nich kolejnych monomerów. W ten sposób utworzony długi polimeryczny łańcuch boczny może odseparować krystality w polimerze i w wyniku tego zwiększyć jego rozpuszczalność.



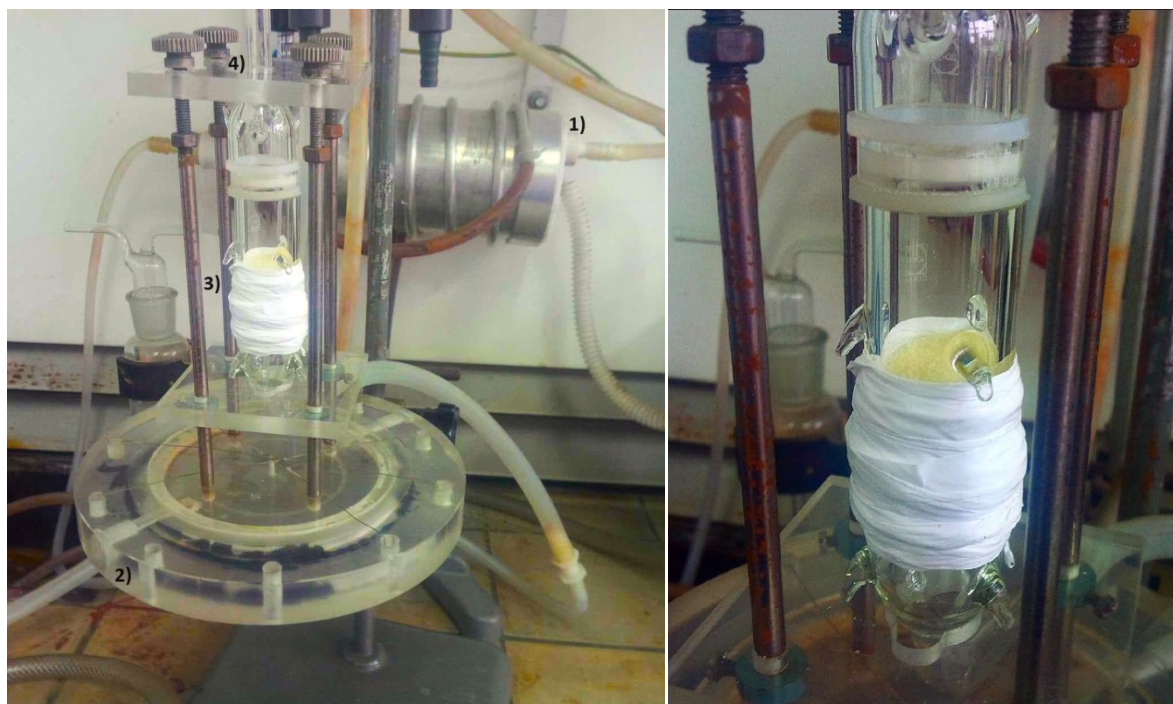
**Rys. 38.** Schemat przebiegu reakcji funkcjonalizacji utlenionego polipropylenu za pomocą bezwodnika maleinowego lub kwasu akrylowego

Reakcja ta prowadzona jest w łagodnych warunkach: w niskiej temperaturze 30°C, w środowisku wodnym, w obecności łatwo dostępnych substancji: soli żelaza (II) i monomeru. Wszystko to sprawia, że jest atrakcyjna z przemysłowego punktu widzenia oraz

przyjazna naturze i zgodna z zasadami zielonej chemii. Pozwoli zastąpić chlor, którym modyfikowane są poliolefiny w celu zwiększenia ich właściwości adhezyjnych.

### 1.1. Ozonowanie polipropylenu

Ozonowanie prowadzono w reaktorze przepływowym (**Rys. 39**). Do aparatury doprowadzono ozon o stężeniu około  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>-3</sup> (14,4 mg/l) O<sub>3</sub> w O<sub>2</sub>. Ozon generowano za pomocą aparatury wytwarzającej wyładowania koronowe (Elto, Polska). Ozonowaniu poddano polipropyleń ziarnisty o wielkości ziaren 375 -500 μm. Dzięki specyficznemu rozmiarowi możliwe jest utlenienie większej powierzchni całego polimeru w stosunku do tradycyjnego granulatu. Uzyskano próbki ziarnistego PP o czasie ozonowania kolejno 5, 10, 30, 60, 90, 120 i 150 min.



**Rys. 39.** Reaktor przepływowy do ozonowania. Po lewej: 1) generator ozonu; 2) wlot ozonu; 3) miejsce umieszczenia próbki; 4) wylot ozonu. Po prawej: polipropyleń w kapsule do ozonowania przepływowego.

### 1.2. Oznaczanie aktywnego tlenu w PP po ozonowaniu i analiza wyników

Do oznaczenia ilości grup nadtlenkowych powstałych na powierzchni PP zastosowano metodę jodometryczną. Do badania wzięto polipropyleń bezpośrednio po ozonowaniu. W tej metodzie nadtlenki i wodoronadtlenki, które powstały podczas ozonowania są redukowane

przy użyciu roztworu KI do grup wodorotlenowych. Powstały z utlenienia jod zostaje odmiareczkowany roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [266]. Objętość zużytego titranta jest proporcjonalna do ilości obecnych na powierzchni polipropylenu grup nadtlennokowych i wodoronadtlenkowych, powstałych podczas ozonowania.

W erlenmajerce umieszczono 2 g próbki. Następnie dodano 25 ml roztworu chloroform:lodowaty kwas octowy 2:3 v/v i 1 ml roztworu wodnego KI. Mieszaninę odstawiono w ciemne miejsce na 5 min. Po tym czasie do mieszaniny dodano 75 ml wody i kilka kropel świeżego roztworu skrobi. Mieszaninę miareczkowano roztworem  $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Zawartość aktywnego tlenu na 1 kg próbki (LOO) wyliczono ze wzoru:

$$LOO = \frac{(V-V_0)*c}{m} \quad (19)$$

Oznaczenie:

LOO – milimole aktywnego tlenu na 1kg próbki

v – objętość roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zużyta do miareczkowania próbki [ml]

$v_0$  – objętość roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zużyta do miareczkowania próby ślepej [ml]

c – stężenie roztworu titranta [mmol/l]

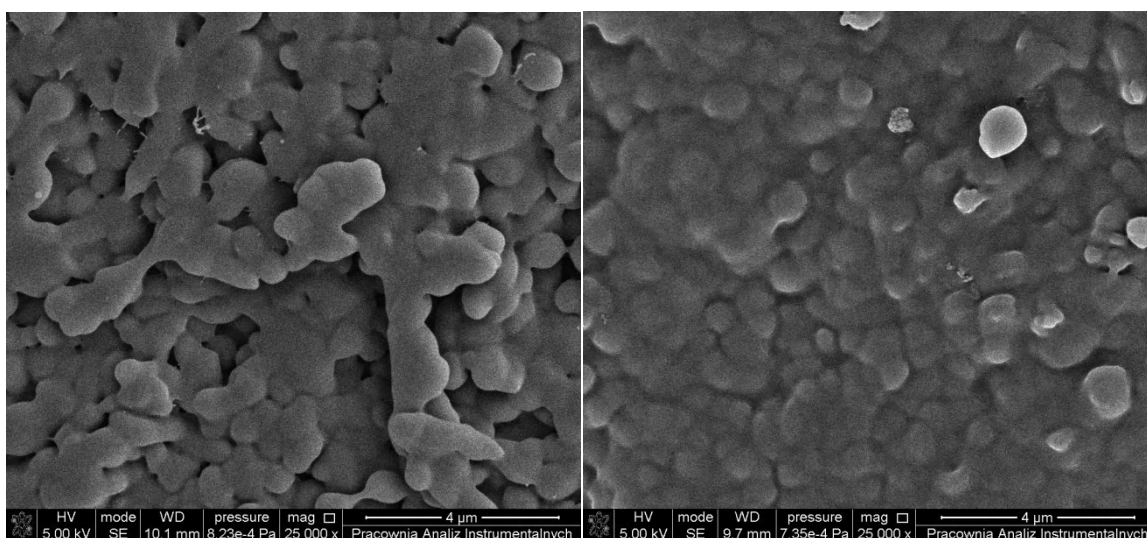
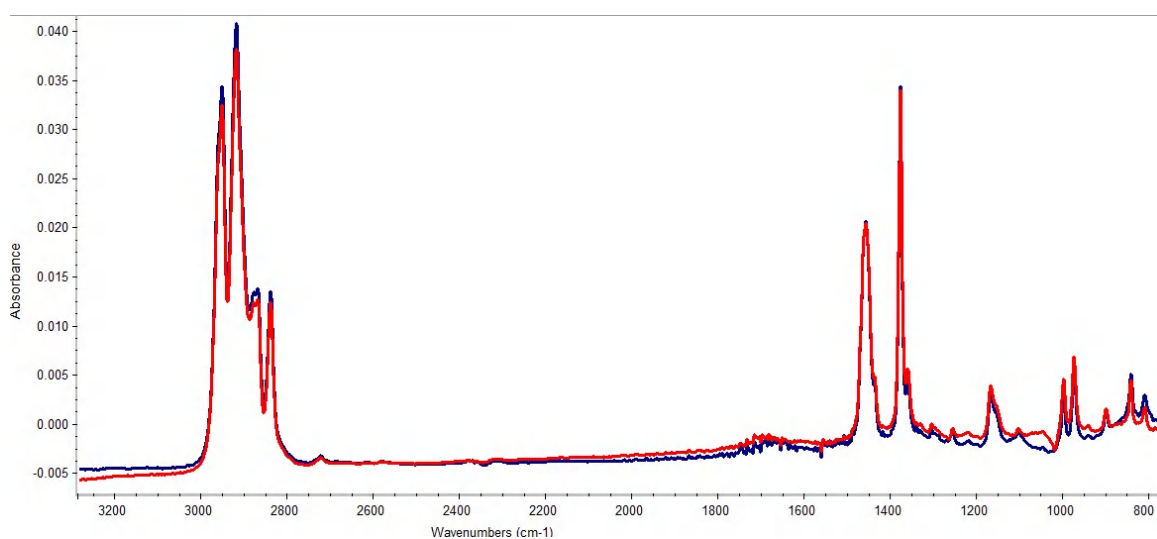
m – masa użytej próbki [g]

Rezultaty miareczkowania ozonowanych próbek PP zestawiono w **Tabeli 20**.

**Tabela 20.** Zmiana ilości aktywnego tlenu obecnego na próbkach PP wraz z czasem ozonowania

Czas ozonowania [min]	v [ml]	LOO [mmol/1 kg PP]	Wartość średnia
0 (próba ślepa)	4,5	-	-
5 – nr 1	8,6	0,0838	0,051
5 – nr 2	5,3	0,0181	
10 – nr 1	6,5	0,0442	0,039
10 – nr 2	6,1	0,0346	
30 – nr 1	6,3	0,0380	0,042
30 – nr 2	6,5	0,0453	
60	3,1	-	-
120	4,9	0,0085	0,0085
150 – nr 1	4,9	0,0090	0,009
150 – nr 2	4,9	0,0091	
Stężenie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,0102 \text{ mol/dm}^3$			

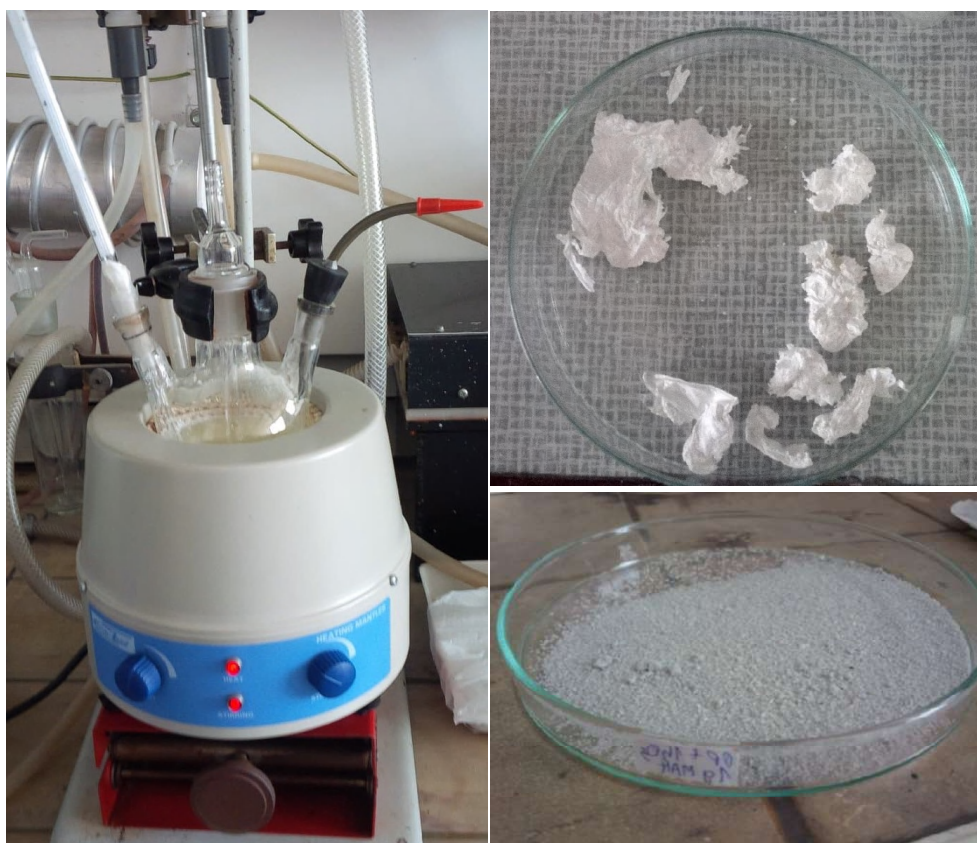
Można zauważyć, że ilość aktywnego tlenu obecnego na powierzchni PP maleje w funkcji czasu ozonowania. Po 2,5 godzinie ozonowania w próbce PP nie zaszły żadne zmiany chemiczne, które mogłyby być wykryte za pomocą spektroskopii w podczerwieni, jednakże na obrazach SEM można zauważyć, że część ziaren uległa stopieniu (**Rys. 40**). Stwierdzono zatem, że polipropylen nie może zostać utleniony w ten sposób, ale mimo wszystko, w celu nabycia doświadczenia i przeprowadzenia pierwszych eksperymentów modyfikacji chemicznej, przygotowano 7 syntez. W pierwszych 6-ciu reakcjach wykorzystano PP ozonowany przez jedną godzinę. Ozonowanie przeprowadzono bezpośrednio przed reakcją.



**Rys. 40.** U góry widma w podczerwieni: czerwony - ziarnisty PP poddany 2,5 godzinnemu działaniu ozonu; niebieski - PP nie poddany działaniu ozonu; u dołu z lewej – zdjęcie SEM próbki bez ozonowania, z prawej – zdjęcie SEM po 2,5 godzinie ozonowania

### 1.3. Procedura funkcjonalizacji ozonowanego polipropylenu

Reakcje chemicznej modyfikacji prowadzono w kolbie o pojemności 250 ml wyposażonej we wkraplacz, termometr, mieszadło mechaniczne lub magnetyczne nastawione na prędkość mieszania 200 obrotów/min i wylot gazu (**Rys. 41**). W kolbie umieszczono 10 g świeżo ozonowanego przez 1 godzinę PP, 100 g wody podwójnie destylowanej i 5 ml  $10^{-4}$  M  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , który odpowiadał za aktywację grup nadtlenkowych (**Rys. 38**). W celu odgazowania i ochłodzenia mieszaniny, w kolbie umieszczono również kawałek stałego  $\text{CO}_2$ . Po 15 min mieszania, do zawartości kolby dodano odpowiedni monomer. Po tym etapie całość mieszano jeszcze 1 godzinę a następnie produkt reakcji odfiltrowano i suszono za pomocą pompy próżniowej do stałej masy.



**Rys. 41.** Po lewej: Stanowisko modyfikacji chemicznej utlenionego PP. Po prawej u góry: produkt reakcji nr 7; u dołu: produkt reakcji nr 1

### 1.4. Oznaczanie liczby kwasowej polipropylenu po modyfikacji

Modyfikowany polipropylen zbadano poprzez wyznaczenie liczby kwasowej, która określa, ile mg KOH na gram próbki należy użyć, aby zneutralizować grupy kwasowe. Oznaczenie rozpoczęto od rozpuszczenia 0,5 g próbki w 50 ml wrzącego ksylenu. Następnie do gorącego



roztworu dodano kilka kropel wody w celu hydrolizy grup bezwodnikowych. Ostatecznie przeprowadzono miareczkowanie roztworem KOH w izopropanolu (roztwór 0,00342 mol/dm<sup>3</sup>) wobec fenoloftaleiny. Jednocześnie wykonano próbę ślepą.

$$AN = \frac{(V-V_0) \cdot 0,5611}{m} \quad (20)$$

Oznaczenie:

AN – liczba kwasowa, ilość mg KOH na ilość gramów próbki [mg/g],

V – objętość roztworu KOH zużyta do miareczkowania próbki [ml]

V<sub>0</sub> – objętość roztworu KOH zużyta do miareczkowania próby ślepej [ml]

0,5611 – ilość KOH zawarta w 1 ml 0,01 mol roztworu KOH [mg]

m – masa użytej próbki [g]

**Tabela 21.** Syntezy z wykorzystaniem ozonowanego PP oraz oznaczenie liczby kwasowej

Nr syntezy	Monomery [g]	Ilość PP do reakcji [g]	Ilość PP po reakcji [g]	Liczba kwasowa [mg KOH/ 1 g PP]
1	1 g bezwodnik maleinowy 1,8 g styren	9,99	8,66	-
2	1 g bezwodnik maleinowy 1,8 g styren	10,00	6,18	18,4
3	2 g metakrylanu metylu	10,00	9,58	22,0
4	1 g bezwodnik maleinowy 0,9 g styren 1 g metakrylan metylu	10,02	9,76	24,2
5	10 g bezwodnika maleinowego 9 g styrenu	10,02	9,92	19,8
6	5 g bezwodnika maleinowego 4,5 g styrenu 10 g metakrylanu metylu	10,02	10,01	27,3
7	5 g bezwodnika maleinowego 6,3 g styrenu	-	-	-
Stężenie KOH = 0,00342 mol/cm <sup>3</sup>				

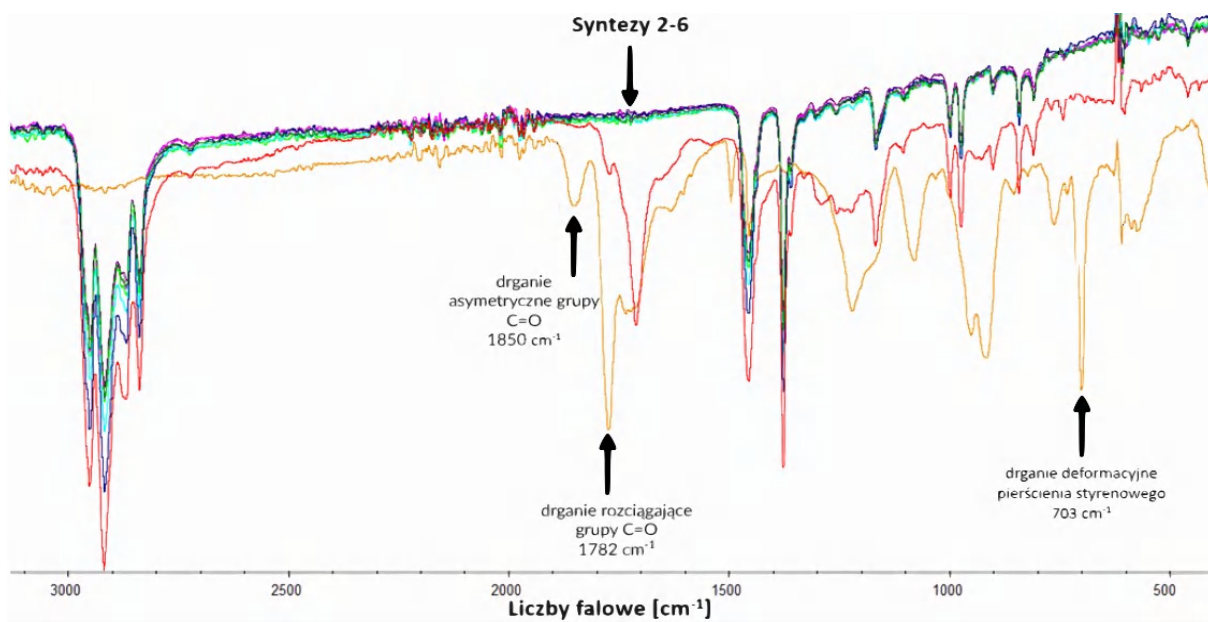
### 1.5. Dyskusja wyników

Próbka z syntezy 7, w której wykorzystano same monomery bez PP, po syntezie występowała w postaci lepkiej i klejącej mazi, która przylegała do powierzchni taśmy klejącej DuploCOLL 5016, jednakże nie przywierała do podłoża PP. Pod wpływem metanolu wytrąciła się w formie białej błony. Produkt tej reakcji bardzo dobrze rozpuszczał się w acetonie: 7,92 g na 100 g acetonu. Rozpuszczalność nie zmieniała się wraz ze wzrostem temperatury. Można zatem wnioskować, że ekstrakcja acetonowa pozwala na oczyszczenie

polimeru z zanieczyszczeń homopolimeru. Kolejne produkty reakcji oczyszczano w aparacie Soxhleta przez 24 godziny z użyciem acetonu.

Warto zaznaczyć, że zarówno metakrylan metylu, jak i styren nie posiadają w swojej strukturze chemicznej grup kwasowych, dlatego badanie mogło dotyczyć jedynie grup kwasowych powstałych po hydrolizie bezwodnika maleinowego. Rezultaty uzyskane przy oznaczaniu liczby kwasowej wskazują, że zgodnie z tym badaniem PP uległ w pewnym stopniu reakcji szczerzenia i następującej po tym hydrolizie pierścieni bursztynowych. Dla porównania przy próbie ślepej użyto 2 ml titranta, podczas gdy w syntezie nr 2 wykorzystano 19,5 ml co oznacza znaczny wzrost ilości grup kwasowych.

Wątpliwości budzi podobna wartość liczby kwasowej w przypadku użycia do reakcji wzrastającej ilości bezwodnika maleinowego w syntezach 2, 6, 5 odpowiednio 1, 5 i 10 g bezwodnika maleinowego i związanym z tym wzrostem masy polimeru. Kolejne wątpliwości pojawiły się podczas analizy widm w podczerwieni (**Rys. 42**). Na widmie FTIR kopolimeru powstałego podczas syntezy 7 można zauważyć intensywne pasma w obszarze drgań grupy C=O, które widoczne są również na PP-g-MAH pochodzenia komercyjnego zaszczerzonego w 8-10% bezwodnikiem maleinowym. Jednakże w żadnej z 4 syntez o numerach od 2 do 6 aparatura nie zarejestrowała charakterystycznych dla grupy karboksylowej pasm w zakresie  $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ .



**Rys. 42.** Zestawione widma FTIR produktów reakcji pierwszych syntez ozonowanego PP. Na czerwono – komercyjny PP-g-MAH o stopniu szczepienia 8-10%; na pomarańczowo kopolimer maleinowo-styrenowy z syntezy nr 7

## 1.6. Wnioski

Pierwsze próby funkcjonalizacji polipropylenu nie powiodły się, jednakże dały wiedzę pomocną przy kolejnych syntezach. Wnioski odnośnie prowadzenia reakcji wypisano poniżej.

Mieszanie za pomocą dipola magnetycznego było bardziej równomierne i powodowało ruch cieczy w całej objętości kolby w przeciwieństwie do niestabilnego mieszania mechanicznego. Poza tym na mieszadle mechanicznym i w jego środku pozostawało dużo produktu reakcji, który trudno się wydzielalo.

Nieskuteczne próby nawet długotrwałego ozonowania pokazały, że polipropylen jest wyjątkowo odpornym chemicznie polimerem. Wymaga zatem innego podejścia, jeśli chodzi o jego modyfikację. Należy zmienić środowisko reakcji z wody na rozpuszczalniki organiczne, które są w stanie rozpuścić polipropylen. Zatem aby skutecznie modyfikować polipropylen, w dalszych reakcjach zmieniono metodę syntezy na tradycyjną polimeryzację rodnikową przy zastosowaniu inicjatorów.

Stwierdzono również, że drobnoziarnista forma polimeru znacznie zaburza wyniki badań. Ziarna były elektrostatycznie przyciągane przez powierzchnię szkła laboratoryjnego,

pozostając na wylocie kolby, na sączku filtracyjnym i przechodząc przez filtr. Z tego względu do dalszych badań zrezygnowano z tej postaci polimeru i wzięto granulaty.

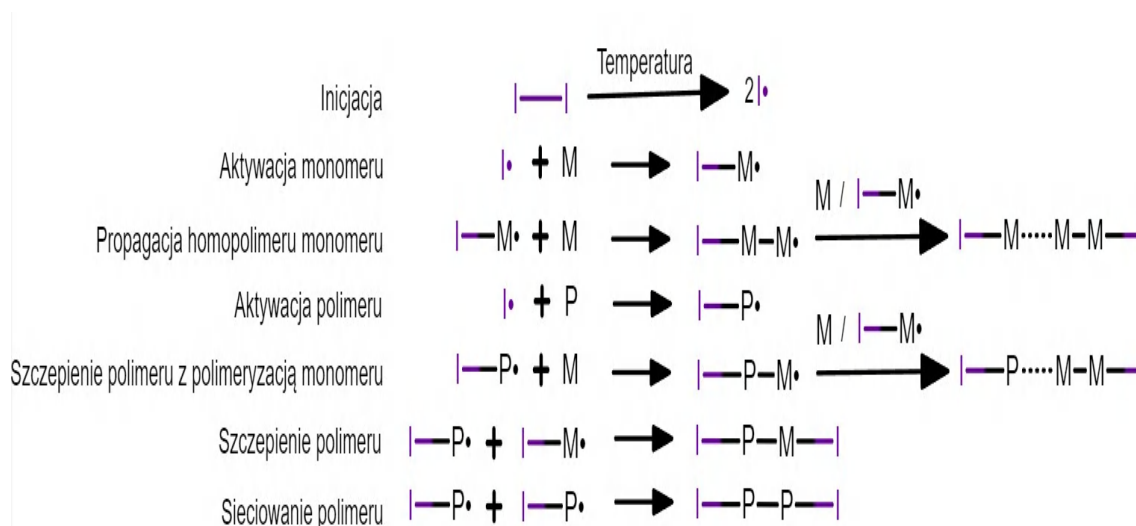
Eksperyment pokazał, że oczyszczanie polimeru przy użyciu ekstrakcji acetonowej przy zastosowaniu aparatu Soxhleta jest efektywne i wiarygodne.

Miareczkowanie liczby kwasowej nie było zgodne z wiarygodną metodą spektroskopii w podczerwieni. Z tego powodu w dalszych badaniach zrezygnowano z miareczkowania, pozostając przy metodzie wagowej (porównywanie masy przed reakcją i po oczyszczeniu polimeru) oraz FT-IR w celu dodatkowej weryfikacji. W dalszej części pracy pokazano, że do skutecznej hydrolizy nie wystarczy sama woda. Niezbędny jest surfaktant, który spowoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego między hydrofobowym polimerem a wodą.

## **2. Rodnikowa funkcjonalizacja 1 grama polipropylenu**

Podczas drugiego eksperymentu zmieniono podejście do prowadzenia syntezy ze względu na niską efektywność ozonowania PP i reakcji szczypania w środowisku wodnym.

W tym badaniu polipropylen poddano reakcji rodnikowej kopolimeryzacji inicjowanej za pomocą nadtlenu benzoilu (BPO) lub azobis(izobutyronitrylu) (AIBN). Ta metoda wydaje się bardziej odpowiednia ze względu na znaną skuteczność tradycyjnych inicjatorów rodnikowych w reakcjach szczypania [267]. Reakcja szczypania metodą rodnikową rozpoczyna się od termicznego rozpadu inicjatora na reaktywne rodniki (**Rys. 43**). Oddziałują one z monomerem, tworząc rodnik oraz z polimerem aktywując miejsce przyłączenia. Główny kierunek reakcji prowadzi do szczypania polipropylenu monomerem, jednakże oprócz tego zachodzą również reakcje uboczne: tworzenie homopolimeru z monomerów przyłączających się jeden do drugiego, sieciowanie łańcuchów polimerowych poprzez wiązania poprzeczne oraz powstawanie rozgałęzień bocznych łańcucha głównego złożonych ze spolimeryzowanych monomerów.



**Rys. 43.** Szczepienie polimeru (P) monomerem (M) poprzez działanie inicjatora (I), reakcja główna i przykładowe reakcje uboczne

Tym sposobem wykonano wszystkie kolejne syntezy od numerów 1 do 69. Wśród nich wyodrębniono pierwsze 20 syntez, ponieważ były one przygotowywane z udziałem mniejszej ilości polipropylenu (1 g), która często nie wystarczała do wiarygodnego wyznaczenia stopnia szczepienia poprzez zmianę masy próbki. Dane odnośnie prowadzonych syntez o numerach od 1 do 21 zebrano w **Tabeli 22**.

**Tabela 22.** Spis syntez od 1 do 21, które wykonywane były na mniejszej ilości polipropylenu (1 g)

Nr	Ilość PP [g]	Ilość PP po oczyszczeniu [g]	Ilość monomeru [g]	Ilość inicjatora [g]	Temperatura reakcji [°C]	Czas reakcji po dodaniu inicjatora [h]	Stopień szczepienia [%]	Opis
1	1,000	brak informacji	1,000 (MAH)	0,03 (BPO)	brak informacji	brak informacji	brak informacji	
2	1,000	0,922	0,201 (MAH)	0,015 (BPO)	110	1	-	
3	1,000	0,952	0,100 (MAH)	-	110	-	-	bez inicjatora, PP silnie napęczniony
4	1,001	brak informacji	0,100 (MAH)	0,015 (nieoczyszczony AIBN)	95	2	brak informacji	użyto nieoczyszczony AIBN, inicjator i monomer dodane razem
5	1,021	0,957	0,103 (MAH)	0,014 (AIBN)	95	2	-	inicjator i monomer dodane razem
6	1,000	brak informacji	0,206 (MAH)	0,017 (AIBN)	brak informacji	2	brak informacji	dodano więcej monomeru
7	1,000	0,912	0,100 (MAH)	0,015 (AIBN)	brak informacji	2	-	PP napęczniano toluenem zamiast ksylenem, uzyskano biały zbity proszek
8	1,000	0,971	0,108 (MAH)	0,017 (AIBN)	95	1	-	krótszy czas reakcji, inicjator i monomer dodane razem

9	1,000	brak informacji	0,103 (MAH)	0,015 (AIBN)	90	2	brak informacji	zmieniono PP ziarnisty na granulaty Total PCC 6742
10	1,000	1,013	0,300 (MAH)	0,015 (AIBN)	90	2	1,30	więcej monomeru
11	0,997	0,975	0,103 (MAH)	0,015 (BPO)	115	2	-	wyższa temperatura reakcji, rozpoczyna się fizyczne topienie granulatu
12	0,999	1,071	0,153 (AA)	0,014 (AIBN)	90	2	7,21	inny monomer – alkohol alilowy
13	1,000	brak informacji	0,300 (GMA)	0,020 (AIBN)	120	2	brak informacji	Inny monomer – metakrylan glicydylu
14	0,999	1,086	0,300 (AAc)	0,020 (AIBN)	135	2	8,71	inny monomer – kwas akrylowy wysoka temperatura reakcji Produkt reakcji kruchy, łatwo się elektryzuje i rozdziela
15	1,004	0,952	0,298 (PAH)	0,020 (AIBN)	105	2	-	inny monomer – bezwodnik ftalowy Produkt reakcji kruchy, nie elektryzuje
16	0,995	1,094	0,353 (AA)	0,020 (AIBN)	105	2	9,95	inny monomer – alkohol alilowy Polimer dobrze się rozdziela, miejscami zbity, lekko elektryzuje
17	1,024	1,008	0,353 (AA)	0,022 (AIBN)	105	2	-	inny monomer – alkohol alilowy Produkt reakcji zbity, trudny do rozdzielania
18	1,017	0,681	0,300 (GMA)	0,021 (AIBN)	100	2	Polimer częściowo utracony	inny monomer – metakrylan glicydylu Produkt reakcji twardy, zbity, trudny do rozdzielania
19	1,010	1,083	0,301 (PAH)	0,022 (AIBN)	105	2	7,23	inny monomer – bezwodnik ftalowy Produkt reakcji zbity, kruchy, nie elektryzuje
20	1,001	0,971	0,300 (AAc)	0,023 (AIBN)	105	2	-	inny monomer – kwas akrylowy
21	1,003	0,995	-	0,022 (AIBN)	117	2	-	próba zerowa, bez monomeru, Total PCC 6742
<b>Oznaczenie:</b>								
MAH – bezwodnik maleinowy; PAH – bezwodnik ftalowy; AAc – kwas akrylowy; GMA – metakrylan glicydylu; AIBN – azobis(izobutyronitryl); BPO – nadtlenuk benzoinu								

Ze względu na niewielką ilość polipropylenu użytą podczas reakcji (1 gram) oraz zastosowanie ziarnistego polipropylenu w syntezach 1-8, często nie udało się uzyskać wzrostu masy polimeru bazowego po funkcjonalizacji, a oczyszczanie polimeru było znacznie utrudnione. Z tego względu zrezygnowano z używania polipropylenu ziarnistego, który często osadzał się elektrostatycznie na szkle, pozostawał na sączku a także przez niego przechodził. W dalszych syntezach wykorzystano zamiast niego polipropylen Total PPC 6742 w postaci

granulatu o średnicy 2,5-4,5 mm, który był łatwo dostępny, ponieważ używano go podczas procesu wtrysku w Maflow Plastics Poland.

W pierwszych syntezach o numerach 1 do 12 zastosowano odmianę kopolimeryzacji w ciele stałym, polegającą na wstępnym nasączeniu polimeru małą ilością rozpuszczalnika i monomerem, a następnie odparowanie rozpuszczalnika i kopolimeryzację po dodaniu inicjatora [266]. Dzięki temu wzięty do reakcji polimer pozostawał w niezmienionej postaci, jednak szczenie następowało jedynie powierzchniowo. W syntezach o numerach od 13 do 73 zwiększono ilość użytego rozpuszczalnika, skutkiem czego polipropylen ulegał rozpuszczeniu i reakcje zachodziły w roztworze.

Synteza nr 21 była przeprowadzona przy użyciu 5 g polipropylenu Total PCC 6742, z azobis(izobutyronitrylem) jako inicjatorem (AIBN), ale bez dodatku monomeru. Synteza ta stanowiła próbę zerową, którą wykorzystywano do porównywania wyników badań.

### **2.1. Procedura funkcjonalizacji rodnikowej**

W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 ml, wyposażonej w dipol magnetyczny, wkraplacz, chłodnicę zwrotną i termometr umieszczano odważoną ilość PP i ksylenu (**Rys. 44**). Całość odgazowywano wypompowując powietrze. Następnie wprowadzano do układu gaz obojętny (N<sub>2</sub>) poprzez nasadkę na chłodnicy zwrotnej. Tak przygotowaną kolbę umieszczano w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 90-140°C przy jednoczesnym mieszaniu magnetycznym aż do napęcznienia (syntezy od 1 do 12) lub rozpuszczenia (syntezy od 13 do 21) polipropylenu. Wówczas do mieszaniny dodawano rozpuszczony w acetonie inicjator, nadtlenek benzoilu (BPO) lub AIBN. Po 15 min ogrzewania dodawano do mieszaniny monomer. Po wprowadzeniu wszystkich składników kolbę ogrzewano i mieszano jeszcze przez określony czas (**Tabela 22**). Po tym czasie roztwór ochłodzono, a następnie polimer wytrącano acetonem przy jednoczesnym silnym mieszaniu.



**Rys. 44.** Zestaw laboratoryjny używany w pierwszych syntezach. 1 - odpowietrzenie / doprowadzenie gazu N<sub>2</sub>; 2 - nasadka doprowadzająca; 3 - chłodnica zwrotna; 4 - wkraplacz; 5 - termometr; 6 - kolba; 7 - łaźnia olejowa

Wytrącony polimer odsączano na lejku zwykłym, a następnie oczyszczano w aparacie Soxhleta używając acetonu przez 24 godziny. Oczyszczony modyfikowany polipropylen suszono w eksykatorze próżniowym w obecności P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a następnie ważono w celu określeniu stopnia szczeplenia.

## 2.2. Określanie stopnia szczeplenia metodą wagową

Stopień szczeplenia wyznaczono metodą wagową używając poniższego wzoru.

$$\text{Stopień szczeplienia (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (21)$$

Oznaczenie:

$W_0$  – masa polipropylenu wzięta do reakcji [g]

$W_1$  – masa polipropylenu po reakcji, oczyszczeniu i wysuszeniu [g]

## 2.3. Identyfikacja produktów pierwszych syntez rodnikowych

W przeciwieństwie do syntez wykonanych na ozonowanym polipropylenie, w metodzie rodnikowej w kilku syntezach udało się uzyskać wzrost masy po reakcji funkcjonalizacji.



Jednakże niewielka waga polimeru wzięta do reakcji wpłynęła na niski lub ujemny bilans masy po reakcji z powodu strat na etapie oczyszczania.

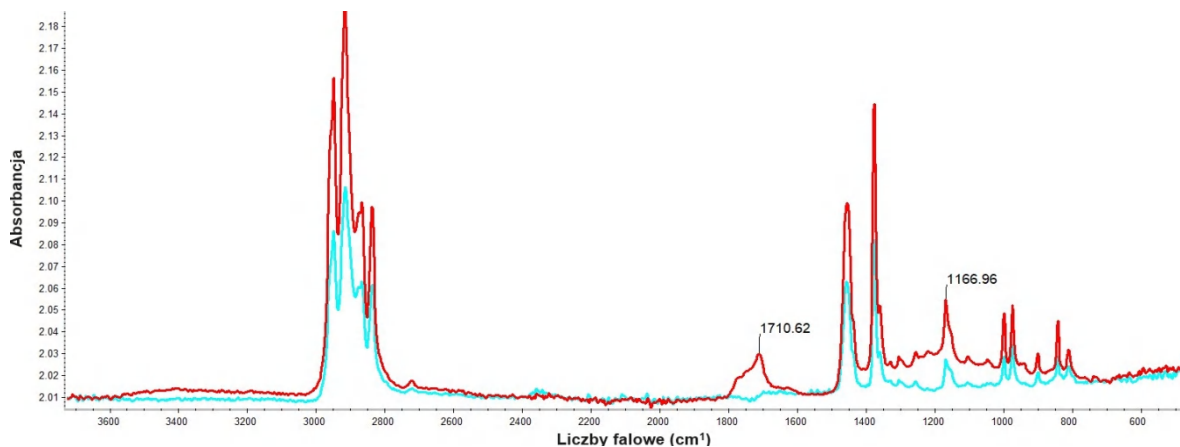
Widma w podczerwieni wszystkich produktów syntez na ziarnistym PP (syntezy od 1 do 8) wraz z surowym PP zestawiono na jednym wykresie w celu porównania absorpcji. Odczytane wartości zapisano w **Tabeli 23**.

**Tabela 23.** Pasma na widmie FTIR charakterystyczne dla polipropylenu funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym w produktach początkowych syntez [270]

Drgania charakterystyczne	Literaturowy zakres liczb falowych [cm <sup>-1</sup> ]	Absorbancja pasma (liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]) w kolejnych syntezach początkowych								
		Czysty PP	1	2	3	4	5	6	7	8
C=O symetryczne w pierścieniu bursztynowym	1785-1795	-	2,010 (1773)	-	-	2,019 (1766)	2,016 (1774)	2,016 (1769)	2,013 (1772)	2,009 (1778)
C=O symetryczne grupy kwasowej	1715-1720	-	2,015 (1708)	2,015 (1708)	2,021 (1713)	2,030 (1710)	2,023 (1709)	2,024 (1709)	2,019 (1709)	2,013 (1706)
-CH <sub>3</sub> wahadłowe polipropylenu	1050-1170	1166	1169	1167	1167	1167	1166	1667	1667	1667

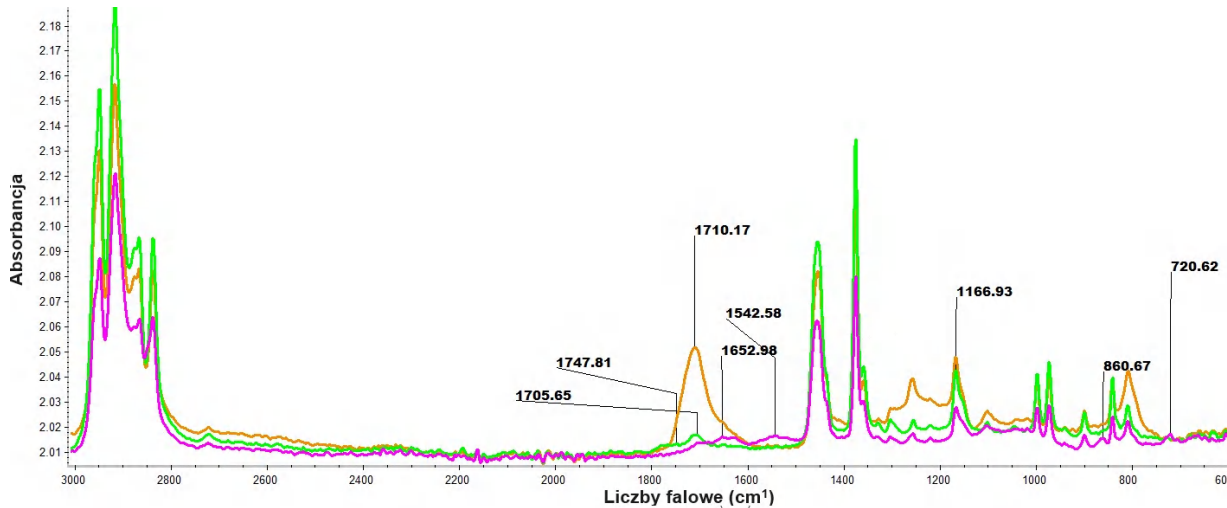
Pasma te są przesunięte względem literaturowych o około 15 cm<sup>-1</sup>, jednakże ze względu na ich charakterystyczny kształt, łatwo można je zidentyfikować. W innych opracowaniach przesunięcie wynosi nawet 300 cm<sup>-1</sup> [268, 269, 271]. W wysokiej temperaturze węglowodory ulegają reakcji β-rozcinania (*β-scission*), która przyczynia się do zmniejszenia średniej masy molowej łańcuchów polimeru i powstania na końcach rozciętych łańcuchów wiązań nienasyconych. Do rozciętego łańcucha przyłączony zostaje bezwodnik maleinowy, skutkiem czego w pobliżu tej grupy obecne są wiązania nienasycone, które powodują przesunięcie pasm [269].

Już od pierwszych syntez widoczne było charakterystyczne symetryczne drganie grupy bezwodnikowej C=O, które pojawiało się między 1766-1778 cm<sup>-1</sup>. Warto zaznaczyć, że polimer po 4 latach od przeprowadzenia syntezy charakteryzował się dużą zawartością grup kwasowych (pasmo 1706-1713 cm<sup>-1</sup>) powstałych w wyniku hydrolizy pierścienia bezwodnikowego. Obecność tego drgania świadczy o rozpoczęciu starzenia polimeru.



**Rys. 45.** Widma FTIR produktu syntezy nr 4 (czerwone) i niemodyfikowanego polipropylenu (niebieskie)

Warto prześledzić reakcje, dla których zanotowano wzrost masy polimeru są to: 10 (bezwodnik maleinowy), 12 (alkohol allilowy), 14 (kwas akrylowy), 16 (alkohol allilowy), 19 (bezwodnik ftalowy). Zmiany chemiczne na widmie FTIR widoczne były w przypadku syntez 10, 12 i 14 (**Rys. 46**). Kopolimery te wzięto do dalszej analizy i badań wytrzymałościowych.



**Rys. 46.** Widma FTIR produktów syntez: 10 (fioletowy), 12 (zielony), 14 (pomarańczowy), dla których widoczne były zmiany chemiczne

**Tabela 24.** Wyniki analizy CHN pierwszych produktów kopolimeryzacji rodnikowej

Nr syntezy	Węgiel [%]	Wodór [%]	Azot [%]	Tlen [%]
12	85,200	8,518	0,292	5,990
14	81,865	11,325	0,110	6,700
PP ziarnisty	85,670	9,443	0,329	4,558

Analiza CHN (**Tabela 24**) wykazała, że czysty polipropylen zawierał również pewną ilość tlenu, która nie została zarejestrowana na widmie FTIR. Wynika ona z dodatku inicjatora, który w wyniku reakcji rozcinania łańcuchów polimerowych prowadzi do utleniania

w kontakcie z tlenem i zanieczyszczeniami. Jednakże zarówno badanie spektroskopii w podczerwieni, jak i analiza CHN potwierdzają, że polimer po syntezie 14 zawierał więcej tlenu niż po syntezie 12. Wynika z tego, że obie metody są wiarygodne i mogą posłużyć do porównywania wyników przy kolejnych syntezach. Polimery z syntez 12 i 14 zostały wzięte do dalszych badań.

#### **2.4. Wnioski z początkowych syntez**

Pierwsze syntezy polegały na doborze warunków prowadzenia reakcji, rodzaju i stosunku inicjatora do polimeru bazowego oraz ilości monomeru w syntezie metodą wolnorodnikowego szczepienia. Z tego względu poczyniono również pewne obserwacje, które pomogły usprawnić prowadzenie kolejnych syntez.

Jedynie w kilku syntezach udało się uzyskać wzrost masy: 10 (bezwodnik maleinowy), 12 (alkohol allilowy), 14 (kwas akrylowy), 16 (alkohol allilowy), 19 (bezwodnik ftalowy). Dwie z nich, 12 i 14, wzięto do dalszej analizy w późniejszym etapie badań.

Syntezy od 1 do 12 prowadzono z użyciem polipropylenu napęcznionego niewielką ilością ksylenu. Podejście to było wcześniej dyskutowane w literaturze i początkowo wydawało się właściwe ze względu na niskie użycie szkodliwych rozpuszczalników. Jednakże przy takiej obróbce funkcjonalizacja przebiegała jedynie powierzchniowo i niewielka część polimeru mogła ulec reakcji. Z tego względu od syntezy nr 13 zastosowano tradycyjną kopolimeryzację w roztworze przy użyciu większej ilości rozpuszczalnika.

Ogrzewanie w łaźni olejowej jest utrudnione ze względu na czas potrzebny do wyrównania temperatury oleju i roztworu w środku kolby. Rozpuszczenie polipropylenu

w takich warunkach trwało długo i było uciążliwe. W kolejnych reakcjach kolbę ogrzewano w płaszczu grzewczym.

Do rozpuszczenia inicjatora początkowo stosowano aceton, który pomimo całkowitego rozpuszczenia inicjatora, powodował silne wzburzenie mieszaniny reakcyjnej z powodu niskiej temperatury wrzenia. W późniejszych syntezach aceton zamieniono na rozpuszczalnik o wyższej temperaturze wrzenia – ksylen.

W przypadku użycia AIBN jako inicjatora należało utrzymywać niższą temperaturę niż przy inicjatorze BPO ze względu na rozpad na rodniki nitrylowe, który dla AIBN następuje już przy 60°C. Z tego względu w późniejszych syntezach całkowicie zrezygnowano z AIBN. Zastosowano BPO, który pozwolił zwiększyć temperaturę reakcji i jej wydajność.

Monomery w ciele stałym (bezwodnik maleinowy, bezwodnik ftalowy) początkowo używano w niezmienionej formie. Jednakże ich rozpuszczanie w ksylenie w tej postaci było utrudnione i zachodziło ryzyko homopolimeryzacji monomerów zanim dotarły one do polipropylenu. Z tego względu w następnych syntezach, przed reakcją, przygotowywano ich roztwory w ksylenie wykorzystując do rozpuszczenia łaźnię ultradźwiękową.

### **3. Rodnikowa funkcjonalizacja 5 gramów polipropylenu**

Z początkowych reakcji wolnorodnikowej modyfikacji polipropylenu wiadomo było, że mała ilość polimeru znacznie zaburza wyznaczenie wydajności reakcji, a przez to stwarza brak możliwości późniejszego porównywania. Z tego względu w kolejnych syntezach, o numerach od 21 do 69 zwiększono skalę prowadzenia eksperymentu z 1 do 5 gramów polipropylenu wziętego do modyfikacji wolnorodnikowej. Wraz z ilością PP zwiększyła się ilość pozostałych składników reakcji – rozpuszczalnika, inicjatora i monomeru. Szczegółowe informacje na temat prowadzonych syntez umieszczono w załączonym do pracy dokumencie (**MATERIAŁY DODATKOWE Analiza chemiczna, syntezy nr 22-69; 1-3**)

Początkowe reakcje funkcjonalizacji rodnikowej dostarczyły informacji, dzięki którym prowadzenie reakcji stało się łatwiejsze i przełożyło się również na wydajność reakcji. Standardowo na 5 g polimeru używano 50 g ksylenu, 5,3 g monomeru oraz 0,3 g inicjatora (BPO), które mieszano przez 3 godziny w temperaturze 130°C. Syntezę nr 55 odrzucono, ponieważ podczas prowadzenia reakcji pękła kolba.

Syntezy podzielono ze względu na rodzaj reakcji:

- Funkcjonalizacja kwasem akrylowym (syntezy nr 23, 56, 62),
- Funkcjonalizacja styrenem (syntezy nr 46, 57, 63),
- Funkcjonalizacja bezwodnikami (syntezy nr 22 bezwodnik ftalowy i 53 bezwodnik maleinowy),
- Funkcjonalizacja metakrylanem glicydyłu (syntezy nr 25, 26, 32-45, 47-54, 58, 60, 64-66, 69),
- Sulfonowanie (syntezy nr 27, 28, 30),
- Hydroliza (syntezy nr 24, 29, 31),
- Otwarcie pierścienia epoksydowego (syntezy nr 58 [otw], 59, 61, 67).

W pierwszym etapie przedstawiono procedurę funkcjonalizacji oraz analizę zmian chemicznych zaobserwowanych w badanych próbkach. W kolejnym etapie z produktów syntez przygotowano primery i wykonano z ich udziałem badania wytrzymałościowe połączeń klejowych, test kratki i analizę swobodnej energii powierzchniowej.

### 3.1. Procedura rodnikowej reakcji funkcjonalizacji polipropylenu w większej skali

Reakcję wolnorodnikowego szczeplenia polipropylenu prowadzono w kolbie okrągłodennej, trójszyjnej, o pojemności 250 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną zakończoną wlotem azotu (**Rys. 47**). Kolbę ogrzewano za pomocą płaszcza grzewczego, a temperaturę utrzymywano z dokładnością  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  za pomocą termometru kontaktowego. W kolbie umieszczono 5 g polipropylenu i układ odgazowano pod próżnią aż do uzyskania ciśnienia 10 torr (0,013 bar). Następnie kolbę przepłukano kolbę trzykrotnie  $\text{N}_2$  i aparaturę zamknięto płuczką olejową. Do kolby dodano 50 g ksyleny i ogrzano aż do rozpuszczenia polimeru w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Alternatywnie dodawano również katalizator w postaci wodnej emulsji  $\text{FeCl}_3$  w ksylenie (**Przygotowanie katalizatora  $\text{FeCl}_3$  lub  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** ). Temperaturę homogenicznego roztworu zmniejszono do  $120^{\circ}\text{C}$  i dodano 5,30 g jednego z następujących monomerów: bezwodnik ftalowy, bezwodnik maleinowy, kwas akrylowy, styren lub metakrylan glicydyłu. Po rozpuszczeniu składników, w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$  wkraplano ( $\sim 40$  kropli/min) ksylenowy roztwór inicjatora BPO (0,30-1,00 g). Po wdropleniu inicjatora reakcję kontynuowano jeszcze przez 3 godziny. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochłodzono i przy intensywnym mieszaniu dodano do niej porcjami 50 ml acetonu. Wytrącony produkt reakcji odsączono na

sączku zwykłym, przemywano kilkakrotnie acetonem (40 ml) i ekstrahowano w aparacie Soxhleta (rozpuszczalnik aceton) przez 24 godziny w celu usunięcia homopolimeru monomeru, śladów monomeru, rozpuszczalnika i katalizatora (**Rys. 47**). Ostatecznie polimer suszono eksyktorze próżniowym z  $P_2O_5$  do stałej masy.



**Rys. 47.** Od lewej: zestaw laboratoryjny używany w większości reakcji na 5 g polipropylenu: 1 – chłodnica zwrotna, 2 – wkraplacz, 3 – termometr, 4 – kolba okrągłodenna, 5 – płaszcz grzewczy; aparat Soxhleta do ekstrakcji acetonowej; modyfikowany polipropylen po syntezie i oczyszczeniu

### 3.2. Procedura sulfonowania

Sulfonowanie przeprowadzono dla syntez nr 27, 28, 30.

W kolbie trój szyjnej, o pojemności 100 ml wyposażonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz z kranikiem teflonowym umieszczono polipropylenu (synteza nr 27 i 28 użyto PP-g-MAH G-3003; synteza 30 Total PPC 6742) i 30 g rozpuszczalnika (synteza 27 – cykloheksan; synteza 28 i 30 – dekalina). Zawartość kolby ogrzewano w temperaturze wrzenia na płaszczu grzewczym przez 60 min aż do rozpuszczenia polimeru. Następnie w przypadku stosowania dekaliny temperaturę reakcji obniżono do  $100^{\circ}\text{C}$ , a przy użyciu cykloheksanu jako rozpuszczalnika kontynuowano bez ochładzania. W kolejnym kroku powoli kroplami dodawano utleniacz (synteza 27 - 10 ml oleum; synteza 28 i 30 – 5 ml (8,75 g) kwasu chlorosulfonowego) w czasie 10 min silnie mieszając. Roztwór stał się czarno-żółty. Zawartość kolby mieszano jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze  $130^{\circ}\text{C}$  (dekalina)

lub 80°C (cykloheksan). Po zakończonej reakcji mieszaninę ochłodzono i intensywnie mieszając wkroplono 20 ml eteru dietylowego oraz 40 ml acetonu w celu oddzielenia zanieczyszczeń. Lepki roztwór filtrowano na pompie wodnej przemywając kilkoma porcjami acetonu (40 ml) i oczyszczano acetonem w aparacie Soxhleta. Po procesie przemywania polimer suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w eksykatorze próżniowym z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do stałej masy.

### 3.3. Procedura hydrolizy

Próby hydrolizy prowadzono na komercyjnym polipropylenie modyfikowanym bezwodnikiem maleinowym G-3003 (**Tabela 16**) o stopniu szczepienia 1,2%. Modyfikacje prowadzono w różny sposób dla syntez o nr 24, 29 i 31. Poniżej opisano poszczególne syntezy.

Dla syntezy nr 29, w kolbie o pojemności 100 ml wyposażonej w termometr, chłodnicę zwrotną, wkraplacz umieszczono polipropylen G-3003 i 50 ml wody. Całość mieszano i ogrzewano w temperaturze wrzenia wody przez 20 godzin. Po tym czasie przezroczysty granulata stał się mętny. Po wysuszeniu polimeru w obecności P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produkt zważono.

Przy syntezach nr 24 i 31 polimer rozpuszczono w ksylenie. W syntezie nr 24 dodano katalityczną ilość 4-(dimetyloamino)pirydyny i 0,43 g *n*-butanolu. Następnie mieszano i ogrzewano w temperaturze wrzenia ksylenu przez 4 godziny. Z kolei w syntezie 31 najpierw do roztworu dodano 1 g dodecylosiarczanu sodu (SLS) i następnie kroplami wodę (sumarycznie 10 g na 30 g ksylenu). Po dodaniu kilku kropel roztwór wzburzył się, a mieszanina szybko osiągnęła temperaturę 100°C. W tej temperaturze kontynuowano syntezę jeszcze przez 4 godziny i oddzielono część produktu reakcji do analizy. Do pozostałej w kolbie części roztworu dodano 2M NaOH (2ml) w celu hydrolizy grup bursztynowych i kontynuowano mieszanie i grzanie w temperaturze wrzenia wody jeszcze przez godzinę.

Polimery w syntezach nr 24 i 31 strącono przy użyciu acetonu, odsączono i ekstrahowano acetonem w aparacie Soxhleta przez 24 godziny. Po osuszeniu w eksykatorze próżniowym z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do stałej masy, polimery z obu syntez były silnie rozdrobnione (w postaci pudru), a ponadto mocno się elektryzowały.

### 3.4. Procedura otwarcia pierścienia epoksydowego

Najczęstszą modyfikacją polipropylenu, dla której uzyskano również wysoką wydajność funkcjonalizacji, było szczepienie metakrylanu glicydylu. Z tego względu kilka produktów reakcji funkcjonalizacji metakrylanem glicydylu wzięto dalej do reakcji otwarcia pierścienia epoksydowego. Tą metodą przeprowadzono syntezy o nr 58 [otw], 59, 61, 67.

Reakcję otwarcia pierścienia epoksydowego przeprowadzono przy użyciu tej samej aparatury jak do syntez wolnorodnikowych. Część produktu po reakcji funkcjonalizacji wzięto do dalszej reakcji otwarcia pierścienia.

W przypadku syntezy nr 58 część roztworu zawierającą 1,43 g polimeru pozostawiono w kolbie. W temperaturze wrzenia ksylenu w czasie 15 min wkraplano roztwór 0,24 g  $H_2SO_4$  95% w 5 g wody destylowanej. Po obniżeniu temperatury roztworu do  $100^\circ C$  dodano jeszcze 60 g wody i kontynuowano reakcję przez 2 godziny w temperaturze  $90^\circ C$ . Produkt reakcji strącono acetonem, oczyszczano w aparaturze Soxhleta i suszono za pomocą pompy próżniowej.

Do syntezy nr 59 wzięto 2,03 g produktu syntezy nr 49. Polimer rozpuszczono w 40 g ksylenu. Po ochłodzeniu roztworu do  $120^\circ C$  dodano do niego 2,29 g diizobutyloaminy i reakcję kontynuowano w tej temperaturze przez 19 godzin. Po tym czasie polimer strącono za pomocą 50 g wody destylowanej. Powstał galaretowaty, przezroczysty produkt, który po odsączeniu wysuszono do stałej masy pod zmniejszonym ciśnieniem. Po 3 dniach suszenia z  $P_2O_5$  uzyskano stałą masę 2,18 g, co oznacza 7,4% wzrost masy polimeru.

W syntezie nr 61 zastosowano 2,14 g produktu syntezy nr 60. Tak jak poprzednio, rozpuszczono go w 40 g ksylenu i dodano 5,52 g diizobutyloaminy. Reakcję prowadzono przez 2 dni mieszając w temperaturze  $90^\circ C$ . Po reakcji polimer poddano takiej samej obróbce jak przy syntezie nr 59 uzyskując finalnie 2,27 g produktu (stopień szczepienia 6,1%).

Dla syntezy 67 wykorzystano polimer z syntezy 65 (3,00 g). W tej reakcji rozpuszczono substrat w 50 g ksylenu, dodano mieszaninę katalizatora: 0,11 g  $FeCl_3$  rozpuszczony w 1,24 g DMSO, a na koniec 3,38 g diizobutyloaminy. Temperaturę reakcji utrzymywano  $130^\circ C$ , ogrzewając i mieszając przez 20,5 godziny. Po obróbce uzyskano 3,27 g wysuszonego produktu co przekłada się na 9% stopień szczepienia.



**Tabela 25.** Stopień funkcjonalizacji po reakcji z metakrylanem glicydyłu i po reakcji otwarcia pierścienia

Nr syntezy, z której produkt wzięto do dalszej reakcji	Stopień szczywienia [% wag.]	Nr syntezy po reakcji otwarcia pierścienia	Stopień szczywienia produktu reakcji po otwarciu pierścienia [%]
58	-	58 [otw]	-
49	27,4	59	7,4
60	28,1	61	6,1
65	77,4	67	9,0

### 3.5. Przygotowanie katalizatora $\text{FeCl}_3$ lub $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

W celu otrzymania większej wydajności reakcji szczywienia, niektóre syntezy zostały przeprowadzone z dodatkiem bezwodnego  $\text{FeCl}_3$  lub  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Początkowe syntezy z katalizatorem wykonano przy bezpośrednim dodaniu tej substancji do mieszaniny reakcyjnej (syntezy nr 42, 44, 47, 48). Jednakże substancje te są rozpuszczalne w ksylenie jedynie w ograniczonym stopniu. Z tego powodu w kolejnych syntezach (49, 50, 51, 52, 53, 54, 56, 57, 58, 63) katalizator przygotowano mieszając  $\text{FeCl}_3$  (0,1 - 0,2 g) z kilkoma kroplami wody (0,3 - 1,2 g) oraz wodnego roztworu (20%) emulgatora - dodecylosiarczanu sodu (0,3 - 0,6 g). W dalszych syntezach zastąpiono wodę dimetylosulfotlenkiem (DMSO) (syntezy 60, 65, 66, 68, 69) lub tetrahydrofuranem (THF) (synteza 64) w celu znalezienia substancji, która jednocześnie rozpuszcza  $\text{FeCl}_3$  i jest rozpuszczalna w ksylenie. Cały roztwór zaciągnięto do strzykawki wraz z 6 g ksylenu, który służył do przeniesienia całego katalizatora do kolby. W wysokiej temperaturze woda ulega odparowaniu, a układ ten tworzy z ksylenem klarowny, ciemnobrązowy roztwór.



**Rys. 48.** Wygląd mieszaniny reakcyjnej po dodaniu katalizatora. Od lewej: roztwór wodny katalizatora w strzykawce przed reakcją; po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$  w  $\text{H}_2\text{O}$ ; po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$  w DMSO; po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$  w THF

Sole żelaza odznaczają się zdolnością do szybkiej zmiany stopnia utlenienia pod wpływem promieniowania [272], zwiększając wydajności reakcji fotopolimeryzacji oraz spowalniają reakcje homopolimeryzacji monomerów [273]. W tym badaniu wykorzystano po raz pierwszy  $\text{FeCl}_3$  jako samodzielny katalizator rodnikowej reakcji kopolimeryzacji.

Dodatkowo katalizator  $\text{FeCl}_3$  przyczyniło się do znacznego zwiększenia wydajności modyfikacji polipropylenu niezależnie od użytego monomeru. Dla przykładu bez dodania katalizatora stopień szczeplenia metakrylanem glicydyłu wynosił maksymalnie 17,5 % wag. (synteza nr 26), a po dodaniu katalizatora przy tych samych warunkach reakcji otrzymano największy stopień szczeplenia 110,8 % wag. (synteza nr 51).

#### **4. Charakterystyka produktów reakcji rodnikowych w skali 5 g polipropylenu**

Warunki prowadzenia syntez o numerach 1-21 i 22-73 zostały zebrane w materiałach dodatkowych do tej monografii. Poniżej przedstawiono najważniejsze informacje, pozwalające na identyfikację produktów reakcji. Analizę przeprowadzono poprzez wagowe wyznaczenie stopnia szczeplenia, analizę widm w podczerwieni (FTIR), analizę elementarną i porównanie obrazów skaningowej mikroskopii w podczerwieni (SEM).

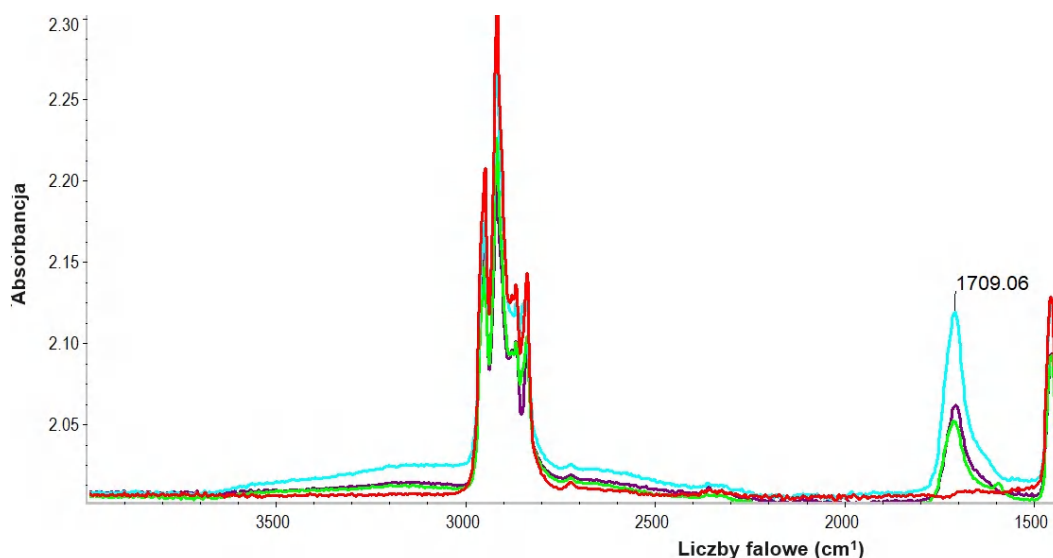
Synteza nr 21 stanowiła odniesienie dla wszystkich przeprowadzonych reakcji (próbna zerowa), ponieważ wykonano ją tak samo jak inne (polipropylen Total PPC 6742 z dodatkiem inicjatora), lecz bez udziału monomeru.

##### **4.1. Funkcjonalizacja kwasem akrylowym**

Kwas akrylowy jest popularną substancją w modyfikacji chemicznej polipropylenu. Produkt funkcjonalizacji charakteryzuje się zwiększoną hydrofilowością, posiada właściwości antybakteryjne i szybciej ulega degradacji.

Syntezę 23 przygotowano z udziałem innego polimeru podstawowego – komercyjnego polipropylenu szczeplonego 1,2 % bezwodnikiem maleinowym G-3003. Z kolei syntezę 56 prowadzono z dodatkiem katalizatora  $\text{FeCl}_3$ .

Kwas akrylowy odpowiedzialny jest za powstanie dwóch głównych drgań adsorpcyjnych na widmie w podczerwieni: szerokiego pasma od 3600 do 2500  $\text{cm}^{-1}$  powiązanego z drganiem symetrycznym grupy OH oraz specyficznego drgania grupy C=O, które pojawia się w okolicach 1710  $\text{cm}^{-1}$ .



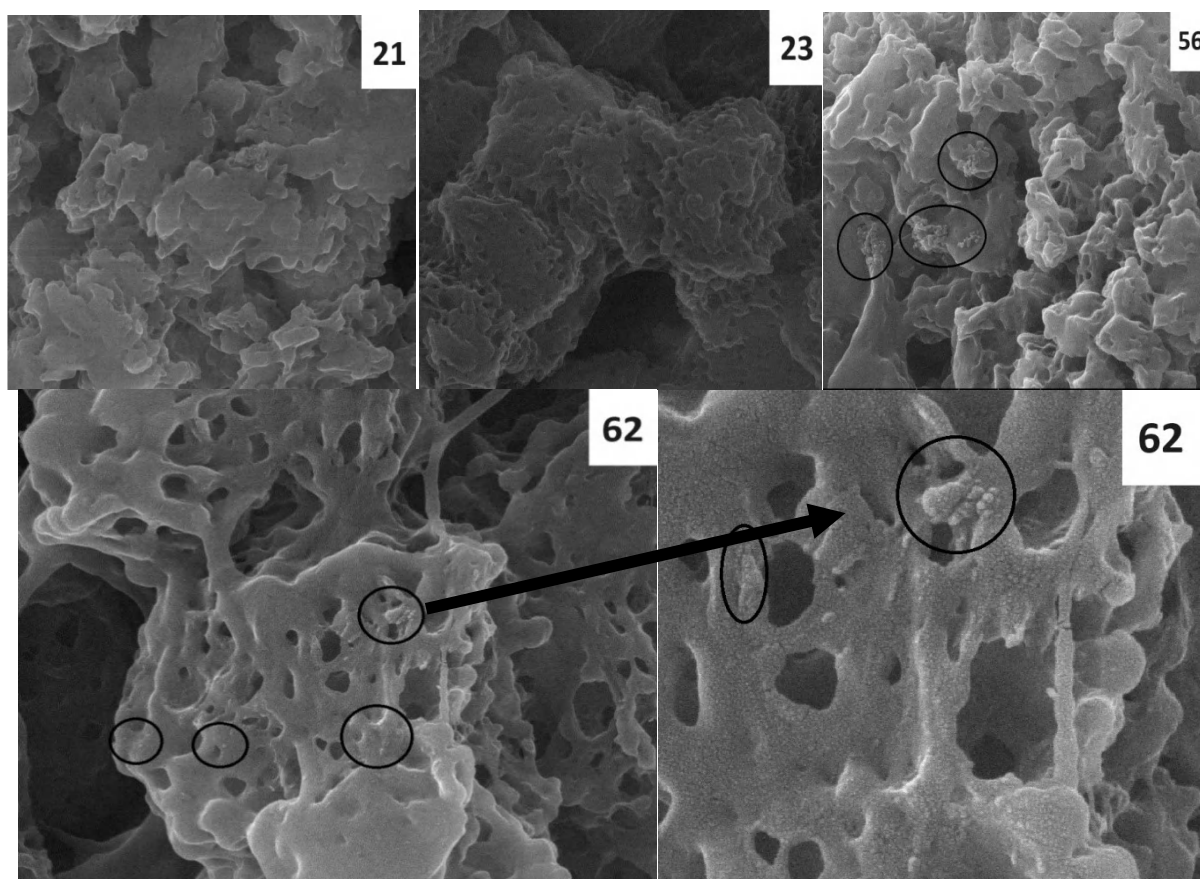
**Rys. 49.** Widmo FTIR produktów syntezy: 62 (jasnoniebieski); 23 (fioletowy); 56 (zielony) oraz czysty polipropylen (czerwony)

Absorbancja pasma C=O rośnie wraz ze stopniem szczepienia (**Tabela 26**). W przypadku syntezy 62 można zauważyć znaczny wzrost wysokości drgania przy  $1709\text{ cm}^{-1}$  (**Rys. 49**), jednakże analiza elementarna nie potwierdziła wyników uzyskanych na widmach FTIR. Ilość tlenu w stosunku do niemodyfikowanego PP uległa podwojeniu, jednakże dla niższych stopni szczepienia (syntezy 23, 56) uzyskano nawet większą zawartość tlenu w analizie elementarnej.

**Tabela 26.** Wyniki stopnia szczepienia, absorbancji i analizy elementarnej uzyskane dla produktów modyfikacji polipropylenu kwasem akrylowym

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Absorbancja pasma $1709\text{ cm}^{-1}$	Węgiel [%]	Azot [%]	Wodór [%]	Tlen [%]
23	28,3	2,077	75,430	0,095	11,800	12,675
56	24,0	2,071	77,920	0,290	9,081	12,710
62	80,4	2,125	81,080	0,332	9,796	8,792
Czysty PP	0	2,026	85,670	0,301	9,443	4,586

Zmiany w stopniu szczepienia można również zaobserwować również na obrazach SEM w postaci zwartych i chropowatych fragmentów (**Rys. 50**). Obrazy porównano przy powiększeniu 50 tys.



**Rys. 50.** Obrazy SEM polipropylenu modyfikowanego kwasem akrylowym

W porównaniu do próby zerowej (synteza nr 21) na obrazach SEM polipropylenu funkcjonalizowanego kwasem akrylowym można zauważyć znaczne zwiększenie porowatości polimeru. W przypadku syntezy 62, dla której uzyskano największy stopień szczepienia porowatość struktury jest najbardziej widoczna. Proszki polimerowe uzyskane z tych syntez były bardzo lekkie, miękkie i elektryzowały się.

Przy syntezach nr 56 i 62 widoczne są fragmenty odstające od głównej struktury (synteza nr 56 i 62). Przy syntezie 62 poza wspomnianymi obszarami można zauważyć, że cała masa materiału pokryta jest drobnymi wypustkami. Można zatem przypuszczać, że większe fragmenty odpowiadają wielokrotnie połączonym, spolimeryzowanym merom kwasu akrylowego dołączonym do głównego obszaru, z kolei cała masa pokryta jest pojedynczymi merami kwasu akrylowego.

## 4.2. Funkcjonalizacja styrenem

Ze względu na duże podobieństwo w hydrofobowości polipropylenu i styrenu, modyfikowany w ten sposób polipropylen prawdopodobnie będzie promować dyfuzję w podłożach poliolefinowych.

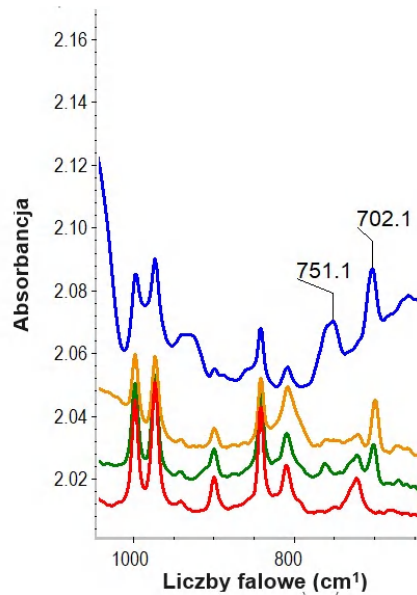
Styren jest często stosowany jako komonomer pomocniczy zwiększający stopień szczytowania innych substancji np. bezwodnika maleinowego, metakrylanu glicydylu, metakrylanu metylu, kwasu akrylowego oraz zmniejszający efekt degradacji termicznej polimeru w czasie reakcji [274, 275]. Zwiększenie stopnia szczytowania następuje wskutek kopolimeryzacji styrenu z innym monomerem i dołączenia całej makrocząsteczki do łańcucha polipropylenowego.

Z udziałem styrenu przygotowano 3 syntezy: 46, 57, 63. Syntezę 57 i 63 wykonano z dodatkiem katalizatora FeCl<sub>3</sub>. Dodatkowo w syntezie 63 styren użyto jako monomer pomocniczy przy kopolimeryzacji metakrylanu glicydylu.

**Tabela 27.** Wyniki stopnia szczytowania, absorpcji i analizy elementarnej uzyskane dla produktów modyfikacji polipropylenu styrenem

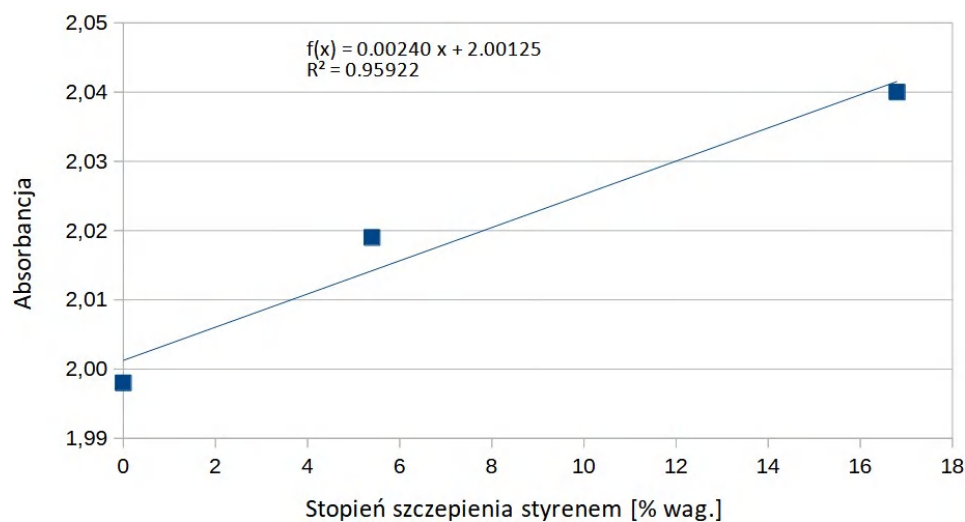
Nr syntezy	Stopień szczytowania [% wag.]	Absorbancja pasma ~750 cm <sup>-1</sup>	Absorbancja pasma ~700 cm <sup>-1</sup>	Węgiel [%]	Azot [%]	Wodór [%]	Tlen [%]
46	5,4	2,013	2,019	85,200	0,283	8,231	6,286
57	16,8	2,027	2,040	85,190	0,251	9,005	5,555
63	136,7 (łącznie z metakrylanem glicydylu)	2,064	2,081	70,560	0,266	8,151	21,024
Czysty PP	0	2,005	1,998	85,670	0,301	9,443	4,586

Modyfikacja styrenem przyczynia się do formowania dwóch pasm charakterystycznych dla grupy fenylowej: 700 cm<sup>-1</sup> związane z drganiami C-H poza płaszczyznę pierścienia aromatycznego; 751 cm<sup>-1</sup> drgania zginające atomów wodoru grupy fenylowej (**Rys. 51**). Szczególnie widoczne we wszystkich próbkach było odseparowane pasmo przy 700 cm<sup>-1</sup>.



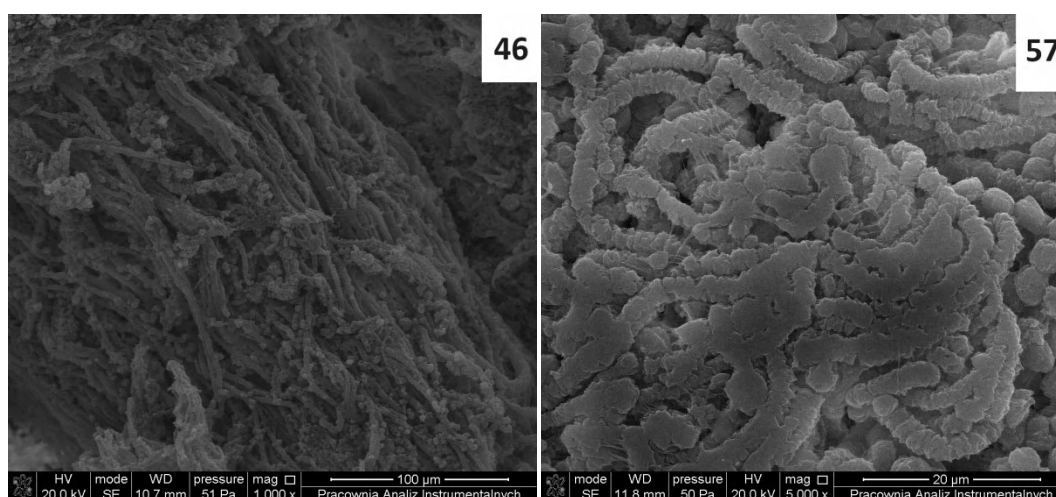
**Rys. 51.** Widma produktów syntez, w których wykorzystywano styren; 63 (niebieski), 57 (żółty), 46 (zielony); niemodyfikowany polipropylen (czerwony)

Wraz ze wzrostem masy funkcjonalizowanego polimeru po reakcji odpowiednio zwiększała się absorbancja pasma związanego z drganiem grupy fenylovej. Również analiza pierwiastkowa potwierdza skuteczność modyfikacji: w porównaniu do szczepienia kwasem akrylowym (**Tabela 26**), uzyskano wzrost zawartości węgla (synteza 46 i 57), który stanowi główny wkład masowy w styrenie.



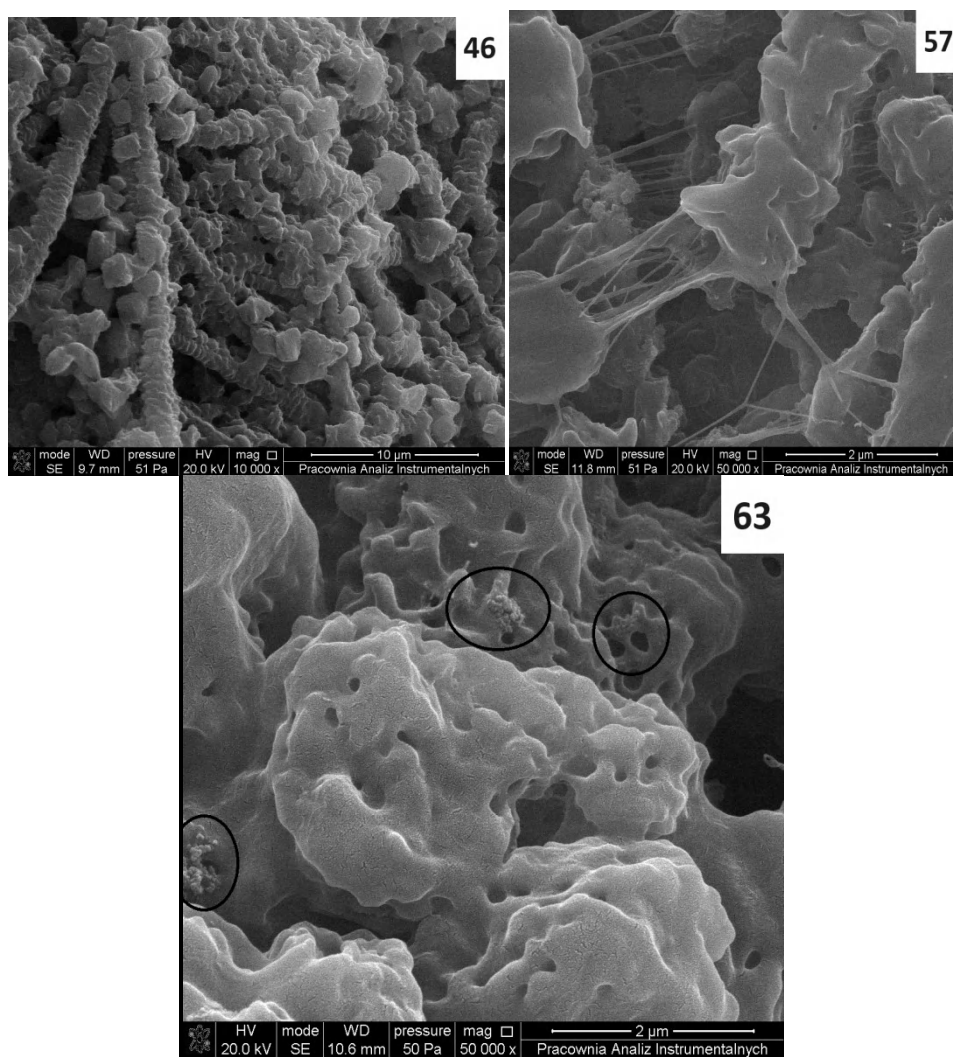
**Rys. 52.** Korelacja absorbancji pasma przy  $700 \text{ cm}^{-1}$  ze stopniem szczepienia polipropylenu styrenem

W przypadku syntezy 63 trudno określić w jakim stopniu uległ szczepieniu kolejno styren i metakrylan glicydylu, jednakże znacznie wyższa absorbanca pasm charakterystycznych dla styrenu wskazuje, że stopień szczepienia jest wyższy niż w przypadku syntezy 57. Z ekstrapolacji równania krzywej zależności absorbancji pasma przy  $700\text{ cm}^{-1}$  od stopnia szczepienia (**Rys. 52**) wynika, że dla syntezy nr 63 stopień modyfikacji wynosi 33,2 % wag. W literaturze stopień szczepienia polipropylenu styrenem sięga zwykle 10 % wag. [275], z tego względu można zauważyć znaczny wzrost wydajności reakcji spowodowany dodaniem katalizatora (synteza 57) oraz synergicznym działaniem katalizatora oraz monomeru asystującego (synteza 63). Jak można zauważyć połączenie dwóch monomerów zwiększa wydajność szczepienia obydwu. Z literatury wynika [274], że najlepszy efekt synergii można uzyskać poprzez użycie mieszaniny monomerów w stosunku molowym 1:1. W syntezie 63 zachowano zbliżony stosunek monomerów (0,043 mola styrenu : 0,046a mol metakrylanu glicydylu).



**Rys. 53.** Regularnie ułożone wrzeciona po modyfikacji polipropylenu styrenem

W przeciwieństwie do obrazów SEM uzyskanych dla modyfikacji kwasem akrylowym, w przypadku styrenu nie występują wystające z głównej masy fragmenty, lecz widoczne są ułożone równolegle długie wrzeciona (**Rys. 53**). Efekt ten widoczny jest dla polimerów modyfikowanych jedynie za pomocą styrenu (syntezy nr 46 i 57).



**Rys. 54.** Charakterystyczna struktura polipropylenu modyfikowanego styrenem

Przy powiększeniu obrazu można zauważyć, że wrzeciona składają się z wielu podobnych segmentów (**Rys 54**). W przypadku większego stopnia szczepienia (Synteza 57) poszczególne wrzeciona połączone są nitkami. Z kolei jednoczesna modyfikacja polipropylenu styrenem i metakrylanem glicydyli prowadzi do formowania podobnych struktur jakie widoczne były w przypadku kwasu akrylowego (**Rys. 50**) - odstające fragmenty oraz powierzchnia głównej masy pokryta drobnymi wypustkami o rozmiarach około 3 nm.



### 4.3. Funkcjonalizacja bezwodnikami

Do modyfikacji polipropylenu wykorzystano 2 bezwodniki: bezwodnik maleinowy i bezwodnik ftalowy. Polipropylen modyfikowany bezwodnikami stosowany jest jako kompatybilizator tworzyw sztucznych zmniejszający różnice polarnośći mieszanych polimerów i dodatków procesowych np. polipropylen-poliamid, polipropylen-węglan wapnia, polietylen-skrobia. W literaturze można spotkać się z niewielką wydajnością reakcji: 1,4% dla bezwodnika maleinowego [241] i 2,1% dla bezwodnika ftalowego [243].

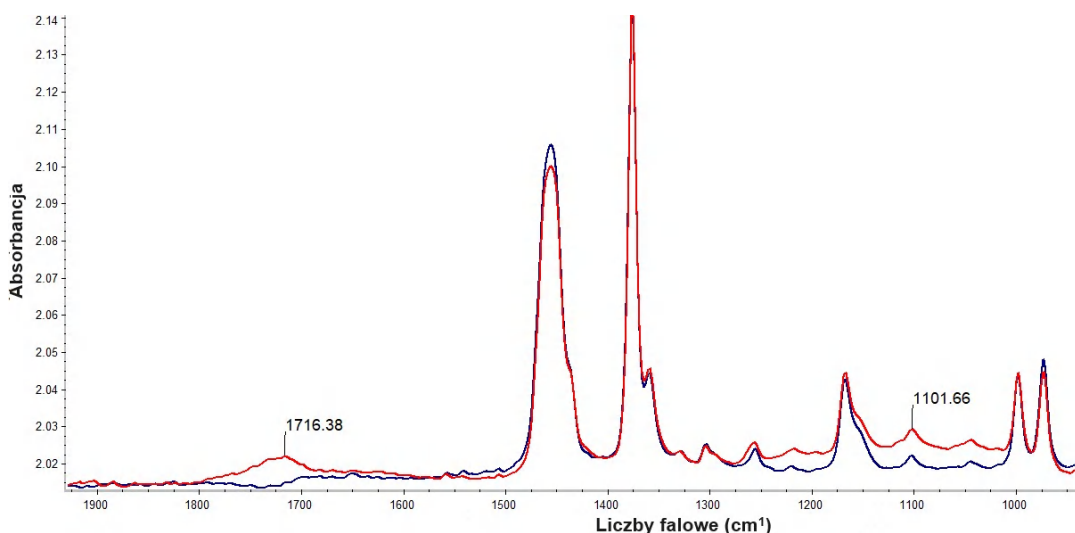
W większej skali 5g wykonano dwie syntezy z użyciem bezwodników uzyskując niewielką wydajność: 22 (bezwodnik ftalowy) - 1,3% oraz 53 (bezwodnik maleinowy) - 7,6%. W przypadku syntezy 53 wykorzystano katalizator  $\text{FeCl}_3$ , który wpłynął na wzrost stopnia funkcjonalizacji polipropylenu bezwodnikiem maleinowym względem poprzednich syntez (**Tabela 22**). Produkty reakcji były zbite, kruche, nie elektryzowały się.

**Tabela 28.** Wyniki stopnia szczepienia, absorbancji i analizy elementarnej uzyskane dla produktów modyfikacji polipropylenu za pomocą bezwodnika maleinowego

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Absorbancja pasma ~1716 $\text{cm}^{-1}$	Węgiel [%]	Azot [%]	Wodór [%]	Tlen [%]
53	5,4	2,013	85,810	0,296	8,048	5,846
Czysty PP	0	2,005	85,670	0,301	9,443	4,586

Modyfikacja bezwodnikiem maleinowym na widmie FTIR objawia się w postaci charakterystycznego drgania symetrycznego  $\text{C}=\text{O}$  około  $1716 \text{ cm}^{-1}$  (**Tabela 23**). Pasma to jest przesunięte względem drgania grupy karbonylowej pochodzącej od kwasu (**Tabela 26**) co świadczy o tym, że pochodzi ono od grupy karbonylowej przy pierścieniu bezwodnikowym. W przypadku hydrolizy pierścienia bezwodnikowego obserwowane byłyby dwa drgania znajdujące się blisko siebie.

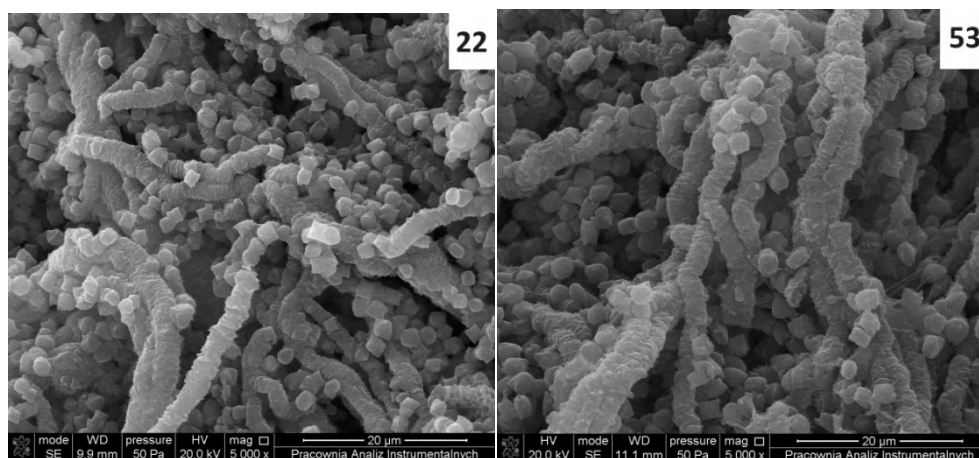
Wzrost ilości zawartości tlenu w analizie elementarnej wynosi 1,26%. Zawartość tlenu jest zbliżona do wyników uzyskanych dla podobnego stopnia szczepienia kwasem akrylowym w syntezach nr 12 (odpowiednio 1,43% tlenu przy stopniu szczepienia 7,21%) i 46 (1,72% przy modyfikacji wynoszącej 5,4%) co pozwala potwierdzić prawidłowość wagowego wyznaczenia stopnia funkcjonalizacji.



**Rys. 55.** Widmo w podczerwieni polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym z syntezy nr 53 (czerwony) i polipropylenu niemodyfikowanego (niebieski)

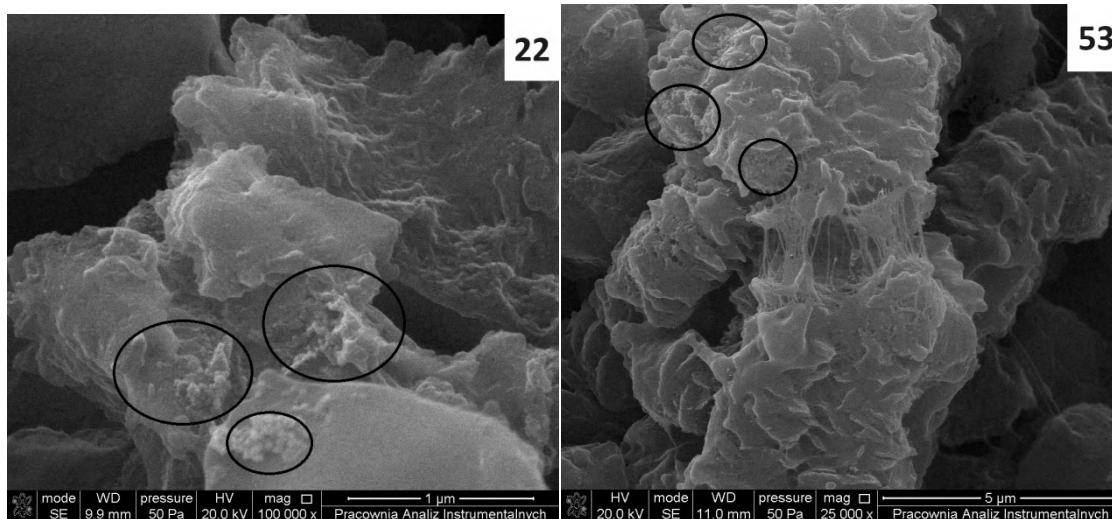
Funkcjonalizacja bezwodnikiem ftalowym powoduje powstanie nowych pasm: drgań rozciągających asymetrycznych grupy C=O około  $1860\text{ cm}^{-1}$ , symetrycznych przy  $1770\text{ cm}^{-1}$  oraz rozciąganie pierścienia bezwodnikowego przy  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Jednakże na widmie w podczerwieni produktu syntezy 22 nie pojawiły się nowe pasma i z tego względu uznano, że reakcja modyfikacji bezwodnikiem maleinowym nie zaszła (**Rys. 55**).

W przypadku szczepienia bezwodnikiem ftalowym na obrazach SEM widoczne były długie wrzecionowate struktury, podobne do tych zaobserwowanych w przypadku modyfikacji styrenem (**Rys. 56**), jednakże z większą ilością krótszych fragmentów w kształcie kostek. Podobne struktury otrzymano w przypadku szczepienia bezwodnikiem maleinowym (synteza nr 53).



**Rys. 56.** Wrzecionowata struktura polimerowa widoczna na obrazach SEM polipropylenu modyfikowanego bezwodnikami

W przeciwieństwie do otrzymanych wyników FTIR oraz pomiaru masy, na obrazach mikroskopowych widoczne są fragmenty odstające od głównej bryły polimeru (**Rys. 57**). Obszary te występowały dla obu monomerów.



**Rys. 57.** Fragmenty odstające od głównej bryły polimeru widoczne dla polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym

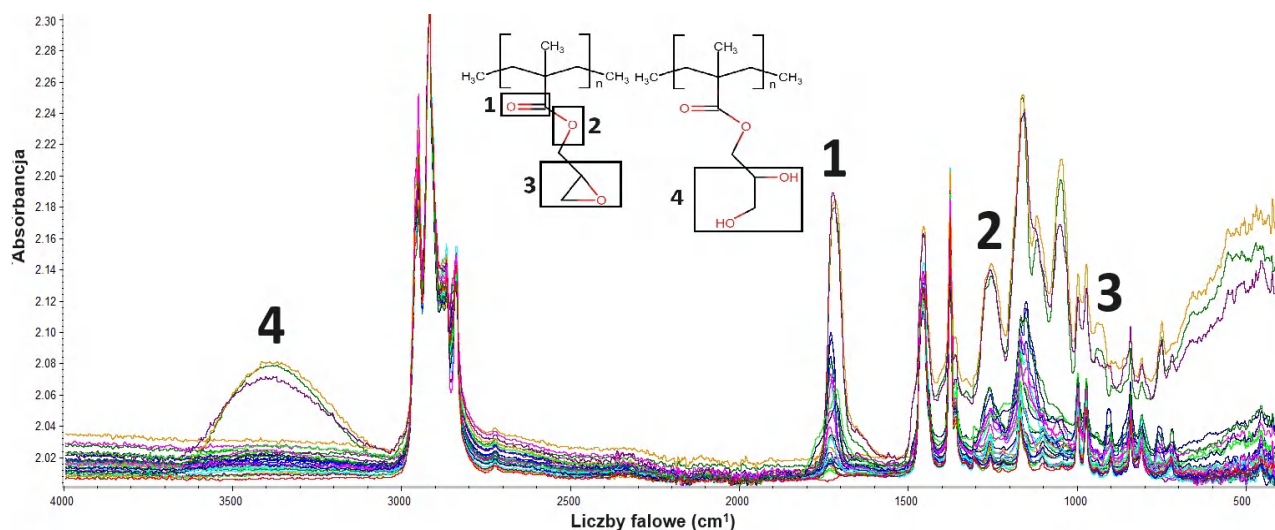
#### 4.4. Funkcjonalizacja metakrylanem glicydylu

Metakrylan glicydylu (GMA) jest interesującym monomerem ze względu na jego dwufunkcyjny charakter. Może być przyłączony do polipropylenu bez otwarcia grupy epoksydowej, co pozwala na jej dalsze modyfikacje.

Polipropylen szczepiony metakrylanem glicydylu znalazł zastosowanie jako porowaty materiał sorpcyjny, surowiec bazowy do wytwarzania membran jonowymiennych, włókien i tkanin [276]. Zwykle stopień szczepienia tego monomeru jest wysoki i przyjmuje wartości nawet do 180% [276, 277].

Z udziałem metakrylanu glicydylu wykonano 30 syntez, z których odrzucono 12 z powodu pęknięcia kolby (synteza nr 55), braku wzrostu masy po oczyszczeniu produktu reakcji (syntezy nr 25, 26, 36) lub niespójności wyników pomiarów stopnia szczepienia z analizą FTIR i elementarną (syntezy nr 32, 37, 38, 39, 41, 43). Trzydzieści syntez wykonano bez udziału katalizatora (25, 26, 32-41, 43, 45) a przy pozostałych zastosowano od 0,076 do 0,2 g bezwodnego  $\text{FeCl}_3$  rozproszonego w różnych układach rozpuszczalnikowych. W syntezach nr 45 i 48 zamiast ksylenu zastosowano dekalinę jako rozpuszczalnik polipropylenu.

W celu porównania wszystkich widm modyfikacji polipropylenu metakrylanem glicydyłu wykonano zbiorczą analizę widm oraz zawartości poszczególnych pierwiastków. Wyniki badań zebrano w **Tabeli 29**. Absorbancję poszczególnych pasm określono zestawiając widma FTIR wszystkich produktów modyfikacji polipropylenu metakrylanem glicydyłu oraz próby zerowej (synteza nr 21). Skumulowane widma z zaznaczonymi z najważniejszymi pasmami umieszczono na **Rysunku 58**.



**Rys. 58.** Widma FTIR wszystkich produktów funkcjonalizacji polipropylenu metakrylanem glicydyłu

W literaturze na widmach FTIR można spotkać kilka pasm charakterystycznych dla polipropylenu modyfikowanego metakrylanem glicydyłu (**Rys. 58**). Najbardziej widoczne jest izolowane pasmo o dużej intensywności około  $1730\text{ cm}^{-1}$ , które można przypisać drganiom rozciągającym grupy C=O (**1**). Ponadto pojawia się pasmo w zakresie  $1140\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$  związane z rozciąganiem wiązań C-O-C (**2**), a między  $840\text{-}910\text{ cm}^{-1}$  (**3**) znajduje się drganie pochodzące od grupy epoksydowej [277].

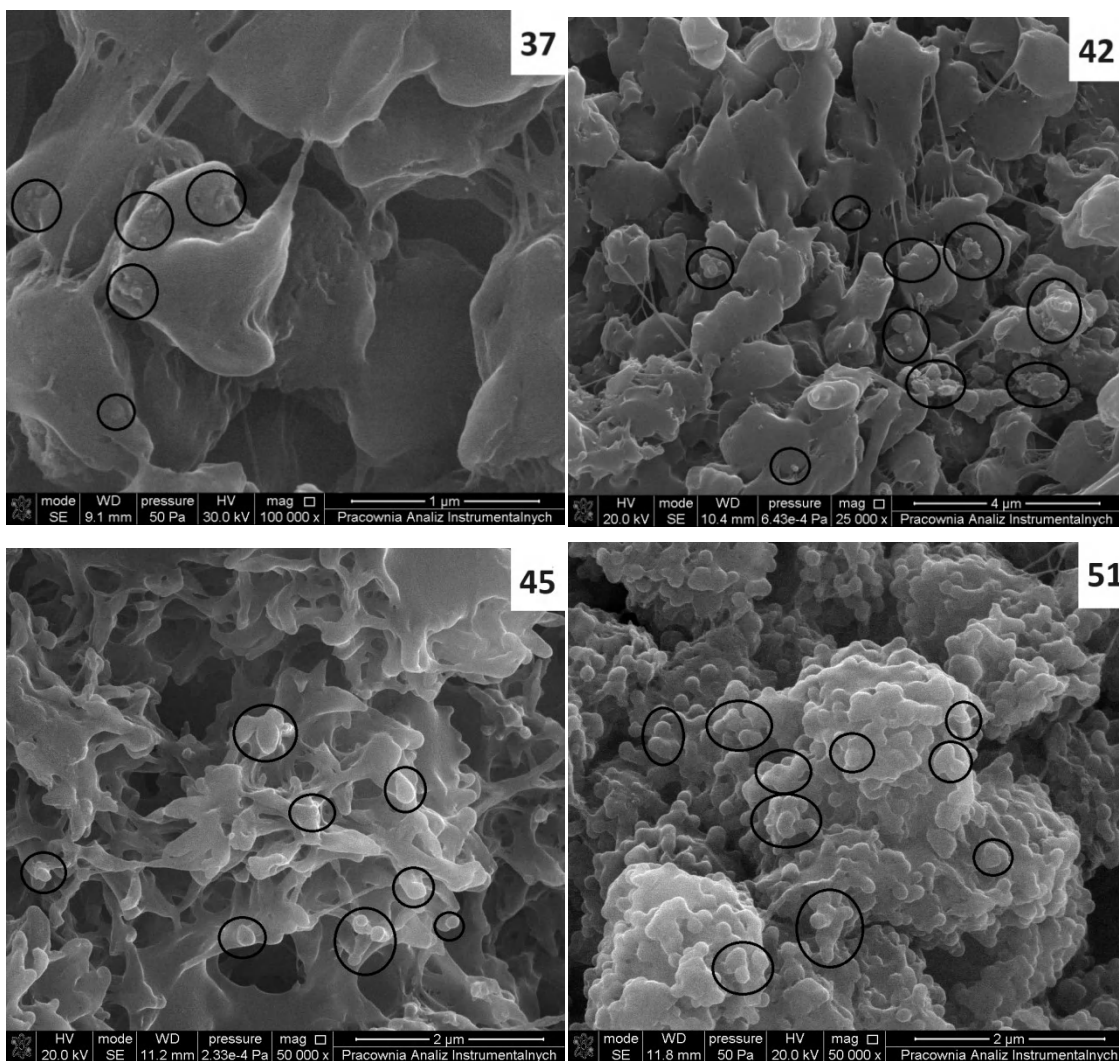
Monomer zazwyczaj przyłącza się do łańcucha głównego z zachowaniem grupy epoksydowej, jednakże może ona ulec otwarciu. Wiąże się to z pojawieniem szerokiego pasma przy  $3400\text{ cm}^{-1}$  odpowiadającemu drganiom rozciągającym grupy -OH [276].

**Tabela 29.** Wyniki stopnia szczeplenia, absorbcyj i analizy elementarnej uzyskane dla produktó modyfikacji polipropylenu za pomocą metakrylanu glicydylu

Nr syntezy	Stopień szczeplenia [% wag.]	Absorbancja pasma ~1730 cm <sup>-1</sup>	Absorbancja pasma ~1256 cm <sup>-1</sup>	Absorbancja pasma ~900 cm <sup>-1</sup>	Węgiel [%]	Azot [%]	Wodór [%]	Tlen [%]	Opis
21	-	2,005 (1731)	2,018 (1256)	2,021 (899)	85,810	0,296	8,048	5,846	Próba zero
33	2,0	2,029 (1732)	2,023 (1256)	2,021 (900)	-	-	-	-	-
34	0,7	2,018 (1736)	2,026 (1260)	2,022 (899)	-	-	-	-	-
35	3,7	2,015 (1736)	2,019 (1256)	2,017 (899) brak	85,180	0,076	11,010	3,734	-
40	0,4	2,018 (1736)	2,023 (1258)	2,019 (899)	-	-	-	-	-
42	12,0	2,031 (1727)	2,030 (1257)	2,022 (899)	80,430	0,327	8,185	11,058	0,072 g FeCl <sub>3</sub>
44	3,4	2,015 (1734)	2,027 (1259)	2,020 (899)	-	-	-	-	0,16 g FeSO <sub>4</sub> x 6 H <sub>2</sub> O
45	30,3	2,072 (1728)	2,046 (1256)	2,040 (906)	78,040	0,260	7,890	13,810	-
47	16,0	2,031 (1720)	2,032 (1256)	2,025 (899)	80,745	0,378	11,355	7,522	0,1 g FeCl <sub>3</sub>
48	18,6	2,030 (1728)	2,032 (1258)	2,025 (900)	80,350	0,307	7,440	11,903	dekalina, 0,1 g FeCl <sub>3</sub>
49	27,4	2,062 (1725)	2,047 (1256)	2,030 (900)	78,710	0,310	9,892	11,088	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,86 g H <sub>2</sub> O
50	22,2	2,050 (1714)	2,044 (1255)	2,035 (899)	77,150	0,061	12,380	10,409	0,2 g FeCl <sub>3</sub> w 1,01 g H <sub>2</sub> O
51	110,8	2,134 (1718)	2,103 (1254)	2,050 (898)	64,970	0,260	8,416	26,354	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,58 g H <sub>2</sub> O
52	109,4	2,101 (1715)	2,081 (1254)	2,050 (899)	64,130	0,205	8,003	27,662	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,59 g H <sub>2</sub> O
54	87,2	2,086 (1722)	2,066 (1256)	2,042 (902)	67,650	0,261	7,212	24,877	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,66 g H <sub>2</sub> O
58	-	2,056 (1713)	2,044 (1255)	2,035 (899)	80,760	0,055	12,970	6,215	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,25 g H <sub>2</sub> O
60	28,1	2,019 (1726)	2,031 (1260)	2,020 (899)	82,870	0,076	13,480	3,574	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 3,29 g DMSO
64	23,0	2,023 (1728)	2,019 (1257)	2,014 (900)	-	-	-	-	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 1,67 g THF

65	77,4	2,082 (1727)	2,056 (1257)	2,045 (906)	-	-	-	-	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 2,97 g DMSO
66	49,7	2,067 (1727)	2,055 (1259)	2,036 (901)	75,370	0,105	11,560	12,965	0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 3,64 g DMSO

Na widmach FTIR modyfikowanych polimerów (**Rys. 58**) pojawiły się wspomniane w literaturze pasma odpowiadające drganiom grup funkcyjnych. Najbardziej stabilne pasma pochodziły od drgania grupy estrowej C-O-C ( $1256\text{ cm}^{-1}$ ) oraz epoksydowej ( $900\text{ cm}^{-1}$ ). Pasma przy  $1730\text{ cm}^{-1}$  zmieniało swoje położenie w granicach  $1713\text{-}1738\text{ cm}^{-1}$ . Niższe liczby falowe ( $1713\text{-}1718\text{ cm}^{-1}$ ) charakteryzowały syntezy, przy których zastosowano układ emulgujący z wodą i SLS. Przesunięcie to wywołały pojawiające się grupy hydroksylowe po otwarciu pierścienia epoksydowego (drganie rozciągające -OH przy  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ). Nowe pasmo jest szczególnie widoczne przy syntezach nr 51, 52, 54. Z otwarciem grupy epoksydowej związane jest pojawienie się dodatkowego atomu tlenu, który wpływa na wysoką zawartość tego pierwiastka w analizie elementarnej.



**Rys. 59.** Zmiany na obrazach SEM zachodzące ze stopniem szczepienia; 37-8%, 42-12%, 45-30%, 51-111%

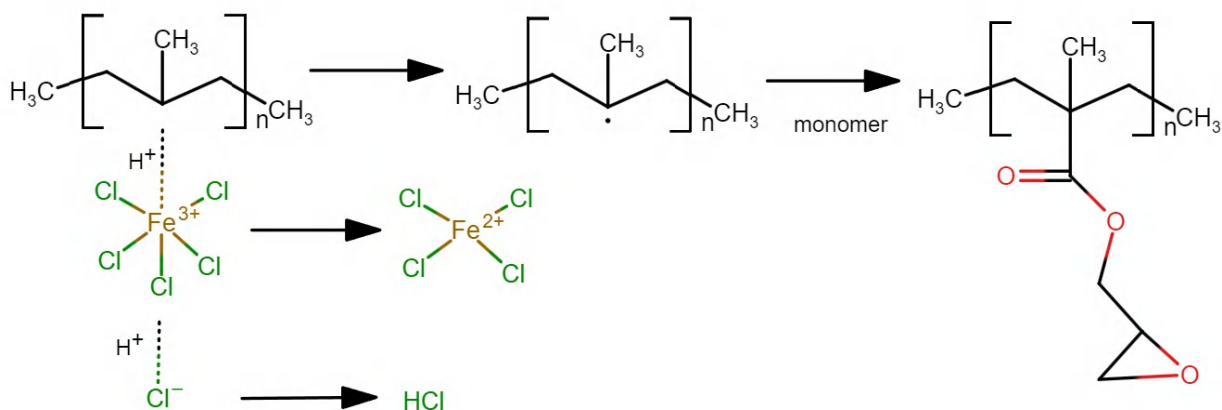
Na obrazach SEM wraz ze stopniem funkcjonalizacji polipropylenu metakrylanem glicydylu zauważono podobne zmiany jak w przypadku szczepienia innymi monomerami (**Rys. 59**). Widoczne są odstające fragmenty od głównej bryły polimeru. Im większy jest stopień modyfikacji polimeru, tym więcej można zauważyć zmian. Przy najwyższym stopniu szczepienia przy syntezie nr 51 można zobaczyć najwięcej odstających fragmentów.

#### 4.4.1. Wprowadzenie katalizatora reakcji funkcjonalizacji

Sole miedzi i żelaza znalazły zastosowanie jako katalizatory i utleniacze reakcji polimeryzacji wolnorodnikowej tiofenu [278] oraz jako inhibitory reakcji homopolimeryzacji monomerów podczas reakcji szczepienia (w postaci soli Mohra) [276]. Jednakże do tej pory  $\text{FeCl}_3$  nie był używany jako katalizator w reakcjach funkcjonalizacji polipropylenu.

W roztworze  $\text{FeCl}_3$  przyjmuje stabilną elektronowo strukturę dimeryczną  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , w której wszystkie atomy mają zapełnione orbitale, a cała cząsteczka jest nieaktywna. Również we wnętrzu kryształów  $\text{FeCl}_3$  posiada stabilną strukturę, ponieważ każdy anion chlorkowy skoordynowany jest z dwoma kationami żelaza (III).

Jednakże na powierzchni kryształu jest jednak inaczej: każdy jon żelaza (III) jest pozbawiony jednego jonu chlorkowego i z tego względu kationy żelaza dążą do uzupełnienia brakującego elektronu [278]. Elektron ten pobierany jest od wodoru, który znajduje się przy monomerze lub przy łańcuchu głównym polipropylenu. Wodór łączy się z jonami chloru tworząc kwas solny, z kolei aktywowany polimer lub monomer przyłącza nowy monomer, prowadząc do reakcji funkcjonalizacji lub tworzenia homopolimeru (**Rys. 60**).



**Rys. 60.** Propozycja mechanizmu reakcji katalizy reakcji rodnicowego szczepienia za pomocą  $\text{FeCl}_3$

$\text{FeCl}_3$  katalizuje polimeryzację, jeżeli występuje w ciele stałym lub przy niewielkim stopniu rozpuszczenia np. w rozpuszczalnikach  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , toluenie, ksylenie, heksanie, pentanie; z kolei nie powoduje wzrostu wydajności przy całkowitym rozpuszczeniu np. w eterze dietylowym, acetonie, kwasie mrówkowym [278].



#### 4.4.2. Rodzaj katalizatora

Na początku katalizatory dodawano w postaci krystalicznej, bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej. Porównano wpływ dwóch substancji na stopień modyfikacji: bezwodnego  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Syntezy nr 42 i 44). W reakcji z użyciem  $\text{FeCl}_3$  uzyskano większy o 8,6% wagowy stopień szczeplenia. Na widmach FTIR absorbancja pasma pochodzącego od grupy C=O znacznie wzrosła. Można zatem wnioskować, że  $\text{FeCl}_3$  jest znacznie lepszym katalizatorem tej reakcji i wybrano go do dalszych syntez.

#### 4.4.3. Zmiana ilości katalizatora

W kolejnych reakcjach zwiększano ilość użytej soli, aby sprawdzić jaka ilość katalizatora spowoduje wzrost wydajności reakcji. W syntezie 42 użyto 0,076 g, a w 47 0,1 g dodając sól bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej. Zmiana ilości katalizatora spowodowała wzrost stopnia szczeplenia o 4% oraz intensywności pasma grupy epoksydowej na widmach FTIR. Z tego względu do dalszych syntez wybrano 0,1 g tej substancji.

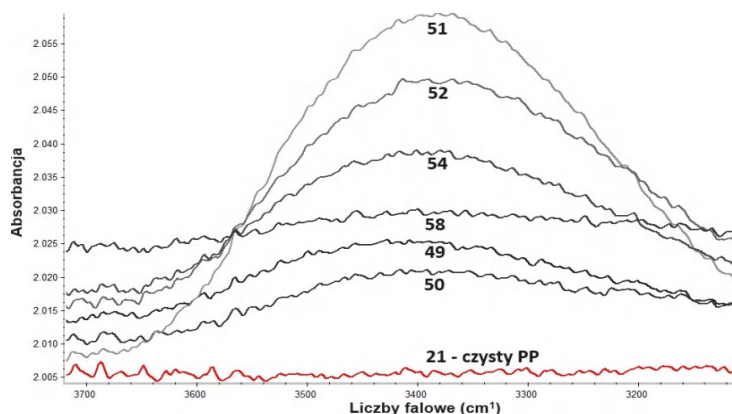
Dla syntez nr 49 i 50 użyto odpowiednio 0,1 i 0,2 g  $\text{FeCl}_3$ . W tych eksperymentach katalizator znajdował się w układzie emulgującym z wodą i SLS. Użycie większej ilości katalizatora spowodowało spadek stopnia szczeplenia o 5,2% oraz zmniejszenie zawartości tlenu o 0,68% na podstawie analizy elementarnej. W badaniu FTIR widoczne było zmniejszenie intensywności pasma grupy karboksylowej. Z tego względu przy kolejnych syntezach powrócono do optymalnej wartości 0,1 g katalizatora.

#### 4.4.4. Rozproszenie katalizatora w układzie emulsyjnym

Wykonano 6 syntez z udziałem  $\text{FeCl}_3$  zemulgowanego/rozproszonego w układzie wodno-ksylen (0,45-1,00 g wody na 50 g rozpuszczalnika) za pomocą SLS (Syntezy nr 49-52; 54; 58). Dzięki zastosowaniu układu emulgującego roztwór reakcyjny zmienił barwę co świadczyło o większym rozproszeniu katalizatora (**Rys. 50**). Po wprowadzeniu mieszaniny  $\text{FeCl}_3$ /woda/SLS/ksylen do roztworu polipropylenu w temperaturze wrzenia ksyleny, zaczął się on silnie burzyć, a temperatura obniżyła się. Po odparowaniu wody temperatura wzrosła, a  $\text{FeCl}_3$  nie uległ wytrąceniu.

W syntezach przy których dodawano sól bezpośrednio do układu reakcyjnego (nr 42, 47) uzyskano stopień szczeplenia maksymalnie 16,0% wag. dla syntezy nr 47. Jeśli katalizator dodawany był w postaci emulsji wodno-ksylenowej (syntezy nr 49-52; 54; 58) nastąpił gwałtowny wzrost wydajności reakcji; maksymalnie do 110,8% dla syntezy nr 51. Widoczna

była znaczna różnica w zawartości tlenu (wzrost o 14,45%) oraz zauważono formowanie się pasma  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  na widmie FTIR, które świadczy o otwarciu pierścienia epoksydowego (Rys. 61).



Nr Syntezy	Absorbancja pasma $3400\text{ cm}^{-1}$
51	2,060
52	2,050
54	2,039
58	2,030
49	2,025
50	2,021
21 (próba zerowa)	2,006

Rys. 61. Formowanie pasma  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  w syntezach z udziałem niewielkiej ilości wody i surfaktantu

Przy początkowych syntezach 49 i 50 zastosowano większą ilość wody użytej w układzie emulgującym, odpowiednio 0,86 i 1,01 g, w której utrudnione było jej odparowanie co nie pozwoliło na uzyskanie wysokiej temperatury reakcji. W związku z tym otrzymano również niższą wydajność reakcji (odpowiednio 27,4 oraz 22,2% wag.), jednakże na widmach FTIR widoczne było pasmo odpowiadające za drgania grupy  $\text{-OH}$ , co potwierdza otwarcie pierścienia epoksydowego.

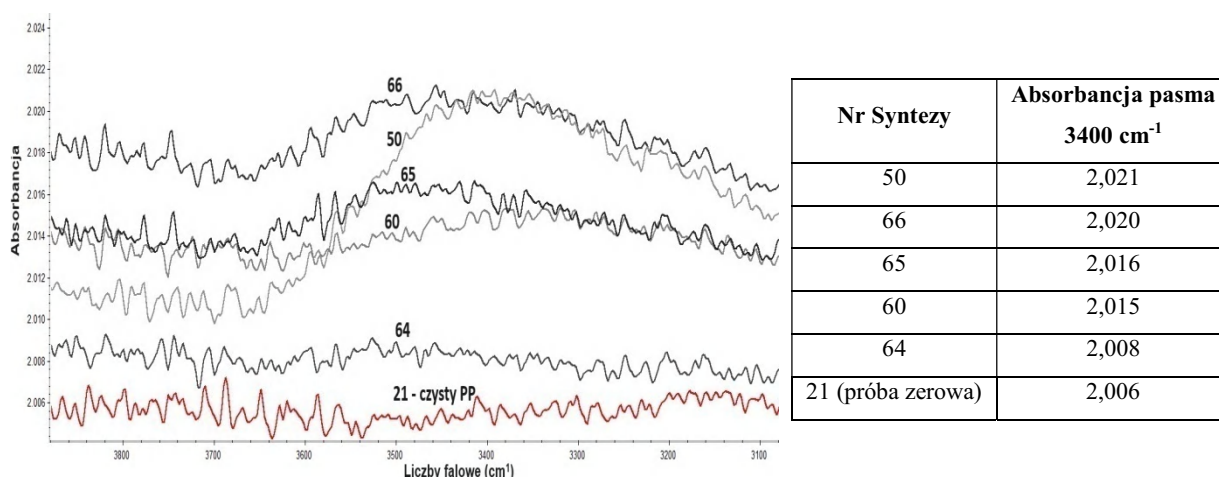
W syntezach nr 51, 52, 54, 58 zmniejszono ilość wody używanej przy emulgacji  $\text{FeCl}_3$  odpowiednio do 0,58; 0,59; 0,66 i 0,25 g. Najlepsze wydajności reakcji uzyskano przy 0,6 g wody. Wzrost ilości wody w tym układzie bezpośrednio wpływał na masę uzyskiwanego polimeru oraz wygląd widma FTIR.

#### 4.4.5. Inne sposoby rozproszenia katalizatora

Dalsze syntezы przygotowano uwzględniając inny sposób rozpuszczenia  $\text{FeCl}_3$ , ponieważ obecność wody powodowała otwarcie pierścienia epoksydowego. W syntezie nr 60 do rozpuszczenia katalizatora użyto bezwodny dimetylosulfotlenek (DMSO), który jednocześnie mieszał się z ksylenem. W syntezach 64 i 65 do rozpuszczenia substancji aktywnej zastosowano kolejno THF i DMSO, jednakże przy użyciu podwójnej ilości monomeru

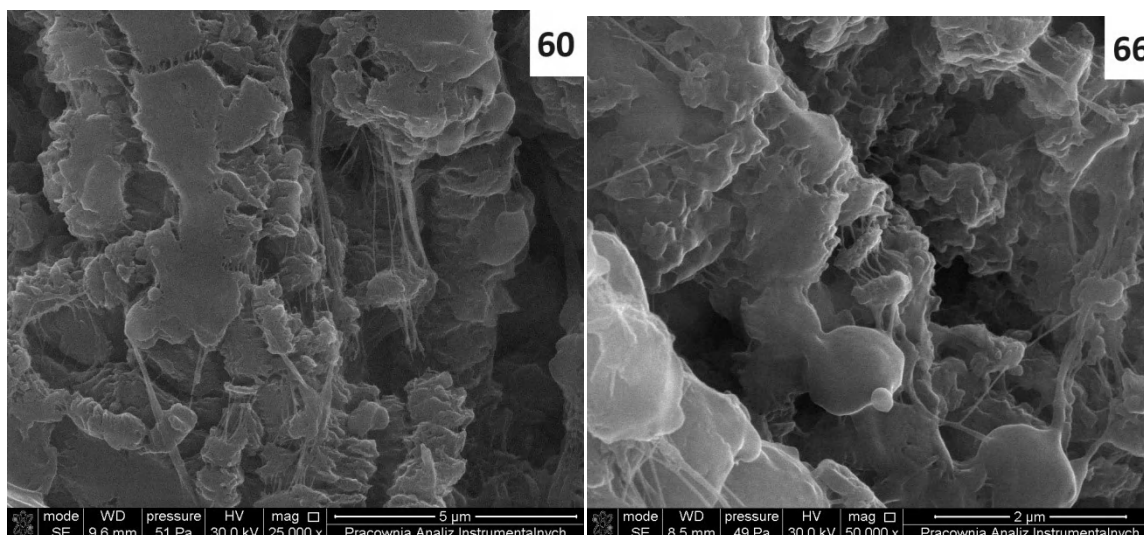
(na 5 g użyto 10 g monomeru). W syntezie 66 rozpuszczono  $\text{FeCl}_3$  w większej ilości DMSO (3,64 g względem 2,97 g).

W przypadku użycia DMSO i THF do rozpuszczenia katalizatora również uzyskano znaczny wzrost masy polimeru po funkcjonalizacji metakrylanem glicydyłu – maksymalnie 77,4 % wag. w przypadku syntezy 65, jednocześnie uzyskując znacznie mniej intensywne pasmo w okolicach  $3400\text{ cm}^{-1}$  (absorbancja 2,016). Przy zastosowaniu THF pasmo odpowiedzialne za drgania rozciągające grupy  $\text{-OH}$  całkowicie zniknęło (absorbancja 2,008), jednakże spadła również wydajność reakcji do 23,0 % wag. Dla porównania przy użyciu wody do przygotowania roztworu katalizatora uzyskano absorbancję minimalnie 2,021 (synteza nr 50) przy stopniu modyfikacji polipropylenu 22,2 % wag. (**Rys. 62**).



**Rys. 62.** Wpływ użycia DMSO i THF jako zamiennik rozpuszczalnika  $\text{FeCl}_3$  na zmniejszenie częstości otwarcia pierścienia epoksydowego

Doświadczenie to potwierdza, że woda odpowiedzialna jest za otwarcie pierścienia epoksydowego, prowadząc do powstania dwóch grup hydroksylowych. Zastosowanie innego rozpuszczalnika dla  $\text{FeCl}_3$  pozwala osiągnąć wysoką wydajność reakcji, zachowując nienaruszoną strukturę pierścienia epoksydowego.



**Rys. 63.** Obrazy SEM polipropylenu modyfikowanego metakrylanem glicydylu przy zastosowaniu  $\text{FeCl}_3$  rozpuszczonego w DMSO

Na obrazach SEM produktów syntez, przy których zastosowano DMSO do rozpuszczenia soli żelaza widoczne są specyficzne kształty przypominające nitki (**Rys 63**). Struktury te widoczne były w próbkach polipropylenu modyfikowanego metakrylanem glicydylu (**Rys. 54, Rys. 59**) o mniejszym stopniu szczipienia. Mogą one wskazywać na podatność tak modyfikowanego polipropylenu do formowania włókien.

#### 4.4.6. Zamiana rozpuszczalnika reakcji

W syntezach nr 45 i 48 zamiast ksylenu zastosowano dekalinę jako rozpuszczalnik polipropylenu podczas syntezy. Eksperymenty te porównano z syntezami nr 42 i 47. Przy syntezach nr 47 i 48 do mieszaniny reakcyjnej dodano katalizator  $\text{FeCl}_3$  bez dodatku wody z kolei w 42 i 45 nie używano katalizatora. Wyniki badań przedstawiono w **Tabeli 30**.

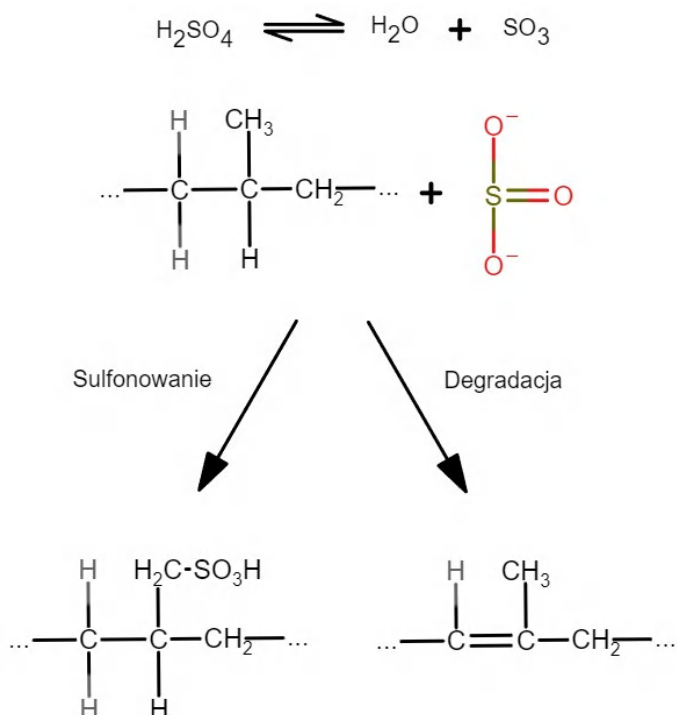
**Tabela 30.** Wpływ zamiany rozpuszczalnika z ksylenu na dekalinę podczas modyfikacji chemicznej polipropylenu za pomocą metakrylanu glicydylu

Synteza	Stopień szczipienia [% wag.]	Ilość tlenu [%]	Absorbancja drgania C=O ~1719-1728 $\text{cm}^{-1}$
42 (ksylen, bez katalizatora)	12,0	11,058	2,031
45 (dekalina, bez katalizatora)	30,3	13,810	2,072
47 (ksylen, z katalizatorem)	16,0	7,522	2,031
48 (dekalina, z katalizatorem)	18,6	11,903	2,030

W przypadku obydwu eksperymentów, z dodatkiem FeCl<sub>3</sub> lub bez, uzyskano wzrost wydajności dla reakcji prowadzonych w dekalinie. Związane jest to z temperaturą prowadzenia reakcji, która była średnio o 16°C wyższa w przypadku użycia dekaliny. Wraz z temperaturą wzrasta aktywność rodników powstałych po rozpadzie inicjatora.

#### 4.5. Sulfonowanie

Kwas siarkowy jest silnym elektrofilem (na atomie siarki ładunek 2,4), który silnie przyciągając elektrony, przyczynia się do intensywnej degradacji poliolefin, rozcinania łańcuchów polimerowych i utleniania powstałych końców, prowadząc do zwiększenia hydrofilowości powierzchni [279]. Badania literaturowe pokazują, że jednocześnie zachodzą reakcje sulfonowania i degradacji (**Rys. 64**) [280]. Spośród miejsc sulfonowania, najczęściej zachodzi ono względem grup metylowych w polipropylenie, ponieważ zgromadzony jest na niej największy ładunek ujemny (-0,124) spośród wszystkich atomów węgla [279]. Z kolei wśród reakcji eliminacji, które prowadzą do powstania wiązań podwójnych, zgodnie z regułą Saytzeffa, powstają one w kierunku najbardziej podstawionego atomu węgla.



**Rys. 64.** Główne produkty reakcji polipropylenu z kwasem siarkowym

Działanie kwasu prowadzi do zmniejszenia rozmiarów struktur polimerowych rozpoczynając od obszarów amorficznych. Intensywne oddziaływanie żrącego kwasu

chlorosulfonowego powoduje silną degradację prowadzącą do zwiększenia porowatości (**Rys. 64**). Pomimo tego, masa polimeru wzrasta ze względu na obecność ciężkich grup sulfonowych. Wytrawiony i zmodyfikowany w ten sposób polipropylen stosowany jest do produkcji materiałów sorpcyjnych i membran zwłaszcza jonowymiennych, zapobiegając koagulacji krwinek podczas dializy [279].

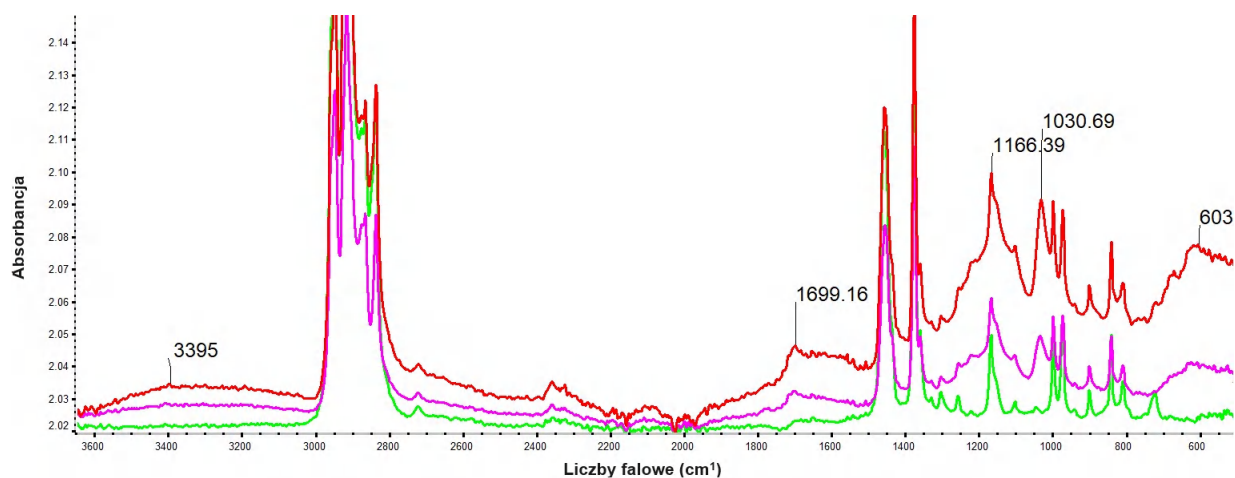
Sulfonowanie polipropylenu prowadzono w syntezach nr 27, 28, 30 przy zastosowaniu oleum (synteza 27) i kwasu chlorosulfonowego (syntezy 28 i 30). W syntezach nr 27 i 28 sulfonowaniu poddano komercyjny polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym G-3003, natomiast w syntezie nr 30 niemodyfikowany polipropylen Total PPC 6742. Przy syntezie 27 utracono znaczną część produktu, który utkwiał w porach sączka. Z tego względu nie brano tej syntezy pod uwagę przy dalszych analizach.

Produkty reakcji sulfonowania były brunatne (synteza 27) lub czarne (synteza nr 28 i 30), miękkie, silnie elektryzowały i z trudnością oddzielały się od woreczka HDPE, w którym zostały umieszczone. W **Tabeli 31** zebrano wyniki przeprowadzonego doświadczenia.

**Tabela 31.** Wyniki stopnia szczywienia, absorpcji i analizy elementarnej uzyskane dla produktów modyfikacji polipropylenu kwasem akrylowym

Nr syntezy	Wzrost masy polimeru [%]	Absorbancja pasma ~1030 cm <sup>-1</sup> (grupa O=S=O)	Absorbancja pasma ~1560 cm <sup>-1</sup> (grupa C=C)	Węgiel [%]	Azot [%]	Wodór [%]	Tlen [%]
28	19,4	2,063	2,036	76,845	0,424	10,895	11,836
30	6,5	2,092	2,047	75,025	0,415	11,405	13,158
21 (próba zerowa)	0	2,013	2,008	85,670	0,301	9,443	4,586

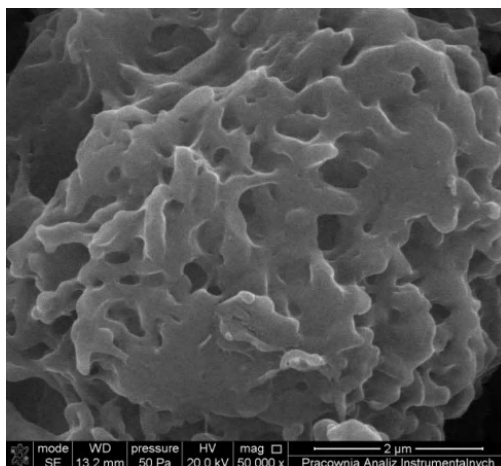
Na widmach FTIR utlenionego związkami siarki polipropylenu zachodzi wiele zmian [279, 281] (**Rys. 65**). Szerokie pasmo w obszarze odcisku palca przy 604 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiom deformacyjnym grupy S-O. Rosnące pasmo przy około 1170 cm<sup>-1</sup> oraz nowe przy 1030 cm<sup>-1</sup> można zakwalifikować jako drgania rozciągające grupy O=S=O. Specyficzne dla sulfonowania jest szerokie i mało intensywne pasmo przy 1699 cm<sup>-1</sup>, które pochodzi od drgań rozciągających grupy C=O w różnych konfiguracjach (wiązania sulfonowe, aldehydowe, ketonowe, karboksylowe).



**Rys. 65.** Widma FTIR uzyskane z sulfonowanych produktów syntez nr 28 (czerwony), 30 (fioletowy), próba zerowa (zielony)

Analiza elementarna nie uwzględniła atomów siarki, które zawarte są w grupach sulfonowych utlenionego polipropylenu. Jednakże znaczny udział pozostałych atomów poza węglem, wodorem i azotem może świadczyć o dużej zawartości grup sulfonowych, w których skład wchodzi aż trzy atomy tlenu. Świadczy o tym również znaczna zmiana widma FTIR w obszarze odcisku palca oraz znaczna intensywność nowego pasma przy  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

Postępująca degradacja polimeru prowadzi do desulfonowania polimeru i tworzenia sprzężonych wiązań C=C co objawia się pojawieniem niskiego pasma przy  $1558\text{ cm}^{-1}$ . Podczas prowadzenia syntezy widoczna była zmiana barwy polimeru, który początkowo biały, stawał się ciemno żółty, brązowy i ostatecznie czarny. Na widmie można dostrzec również szerokie pasmo w okolicy  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , pojawiające się jedynie w przypadku reakcji z kwasem chlorosulfonowym. Odpowiada ono formującym się grupom sulfonowym.



**Rys. 66.** Porowata struktura sulfonowanego polipropylenu (synteza nr 28)

W przypadku syntezy, w której uzyskano większy stopień szczeplenia, można zauważyć wyższą zawartość atomów węgla połączoną z mniejszą ilością tlenu co sugeruje intensywną karbonizację oraz formowanie się sulfotlenków. Świadczy o tym wzrost intensywności drgań przy  $1700\text{cm}^{-1}$  i  $600\text{cm}^{-1}$ . Sulfotlenki w odróżnieniu od grup sulfonowych zawierają mniej atomów tlenu. Na obrazach SEM widoczne są towarzyszące tym zmianom powstawanie porów, świadczące o intensywnej degradacji (**Rys. 66**).

#### 4.6. Hydroliza

Jednym z najpopularniejszych kierunków modyfikacji polipropylenu jest funkcjonalizacja bezwodnikiem maleinowym, który zmniejsza różnice między polimerami lub dodatkami procesowymi. Dzięki temu nie wytrącają się one ze wspólnego stopu polimerowego. Dostępny w handlu polipropylen szczeplony bezwodnikiem maleinowym zawiera często w swojej strukturze jednocześnie grupy bezwodnikowe i kwasowe. Jednakże struktura pierścienia bezwodnikowego jest zazwyczaj trwała i trudno ulega hydrolizie [270, 282].

W ramach pracy nad tą częścią wykonano 3 syntezy o nr 24, 29, 31. W pierwszej pierścień maleinowy estryfikowano za pomocą butanolu wykorzystując śladowe ilości katalizatora 4-(dimetyloamino)pirydyny, w syntezie nr 29 komercyjnie dostępny PP-g-MAH (G-3003) o stopniu szczeplenia 1,2% ogrzewano w temperaturze wrzenia w wodzie przez 20 godzin, natomiast przy ostatniej syntezie ksylenowy roztwór G-3003 najpierw ogrzewano w temperaturze wrzenia z dodatkiem dodecylosiarczanu sodu (SLS) aż do odparowania wody. Następnie wkroplono 10 g wody i kontynuowano wrzenie mlecznego roztworu przez kolejne 4 godziny. Ostatecznie wkroplono 2 ml 1 M roztworu NaOH w celu hydrolizy grup



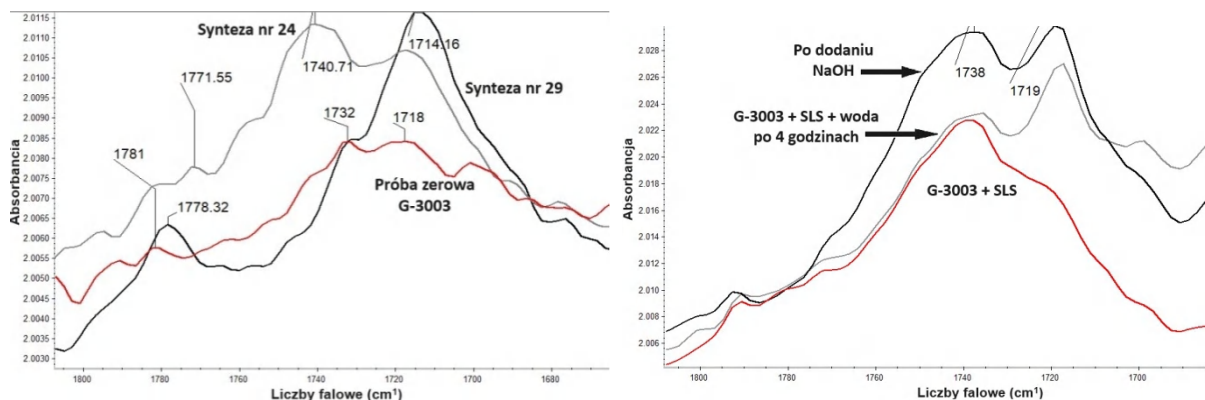
bursztynowych i ogrzewano jeszcze przez 1 godzinę. Próbki do badań FTIR z syntezy nr 31 wzięto w trzech etapach prowadzonej reakcji: po ogrzaniu polimeru z SLS, po dodaniu wody i po wprowadzeniu roztworu NaOH.

W tych syntezach nie uzyskano zmiany masy polimeru, przeciwnie, była ona niższa niż masa polimeru użytego do przeprowadzenia eksperymentu. Absorbancję pasm charakterystycznych produktów reakcji zebrano w **Tabeli 32**.

**Tabela 32.** Rezultaty analizy FTIR produktów syntez, przy których prowadzono hydrolizę grup bursztynowych w komercyjnym PP-g-MAH (G-3003)

Nr syntezy	Opis	Absorbancja pasma 1770-1795 ~ $\text{cm}^{-1}$ (grupa C=O bezwodnika)	Absorbancja pasma ~1715-1740 $\text{cm}^{-1}$ (grupa C=O kwasowa)
24	Estryfikacja butanolem	2,007 (1772)	2,011 (1718)
27	Hydroliza w wodzie	2,006 (1779)	2,012 (1715)
31	Dodanie surfaktantu SLS	2,009 (1791)	2,023 (1739)
31	Dodanie wody, grzanie 4 godziny	2,023 (1736)	2,027 (1717)
31	Dodanie roztworu NaOH, grzanie 1 godzinę	2,009 (1792)	2,030 (1719)
G-3003 (próba zerowa)	-	2,006 (1781)	2,008 (1718)

Reakcja hydrolizy bezwodnika bursztynowego powinna powodować znaczny wzrost intensywności piku karbonylowego 1710-1720  $\text{cm}^{-1}$  spowodowanego pojawieniem się grup karboksylowych i zanik pasma C=O pochodzącego od pierścienia bezwodnika bursztynowego przy 1780-1790  $\text{cm}^{-1}$  [282].



**Rys. 67.** Widma FTIR produktów syntez poddanych hydrolizie. Po lewej: syntezy nr 24, 29 i próba zero; po prawej ewolucja drgań w syntezie nr 31

Na widmach produktów syntezy 24 i 29 można zauważyć zmniejszenie absorbancji pasma przy  $1770\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$  przy jednoczesnym wzroście pasma grup karboksylowych przy  $1714\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  (**Rys. 67**). Oznacza to zajście otwarcia pierścienia bursztynowego z utworzeniem grup karboksylowych. Jednakże niewielka intensywność pasm świadczy o niskiej aktywności butanolu i wody jako substancji inicjujących hydrolizę grup bursztynowych w tych warunkach.

Syntezę nr 31 przeprowadzono w trzech etapach: 1- dodanie SLS, 2- dodanie wody, 3- dodanie roztworu NaOH.

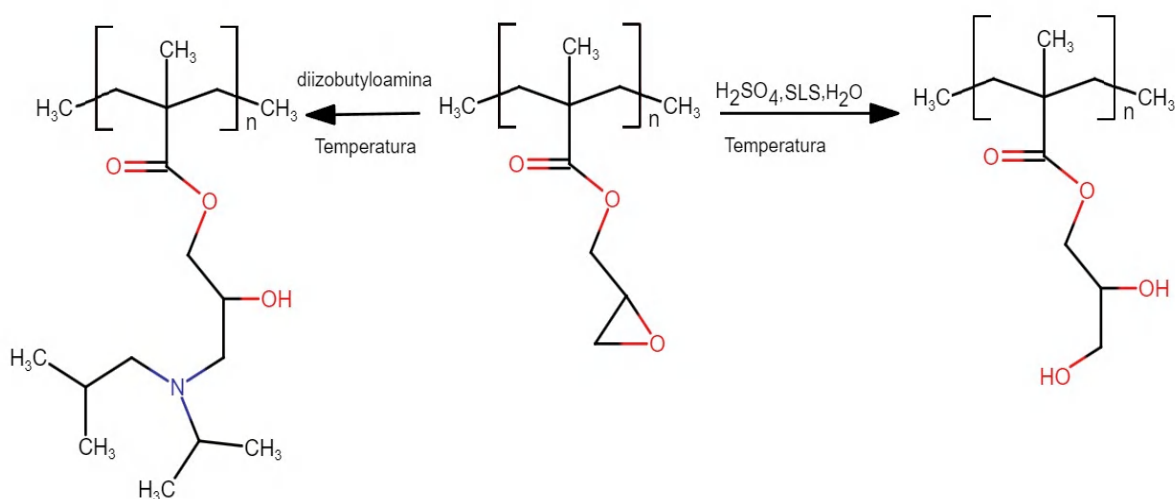
1) Można zauważyć, że dodanie samego surfaktantu nie powodowało hydrolizy, ponieważ na widmie FTIR widoczne było jedynie drganie grupy C=O przy pierścieniu bezwodnikowym. Jednakże następowało przesunięcie tego pasma w kierunku niższych liczb falowych. Efekt ten był widoczny również we wcześniejszych badaniach, podczas których używano SLS (**Tabela 29**).

2) Dodanie wody do układu powodowało otwarcie pierścienia bursztynowego o czym świadczy pojawienie się drgania rozciągającego C=O grupy karboksylowej. W porównaniu do syntezy nr 29, w której zastosowano jedynie wodę można zauważyć, że hydroliza zachodzi dużo bardziej intensywnie, a pasma są odseparowane. Można zatem stwierdzić, że SLS jest odpowiedzialny za inicjację otwarcia pierścienia bursztynowego. Dzięki zmniejszeniu różnicy napięcia powierzchniowego między hydrofobowym polimerem a hydrofilową wodą, pozwala na większy kontakt tych dwóch materiałów.

3) Po wprowadzeniu roztworu NaOH następowała intensyfikacja otwarcia pierścienia i odpowiedzialne za nie pasma zwiększyły się.

#### 4.7. Otwarcie pierścienia epoksydowego

Podczas modyfikacji chemicznej polipropylenu najczęściej w funkcji monomeru wykorzystywano metakrylan glicydydu ze względu na możliwość dalszej reakcji grup epoksydowych. Otwarcie pierścienia epoksydowego prowadzi się zazwyczaj za pomocą pochodnych amin (aminy, hydroksyloaminy, aminokwasy, kompleksony), kwasów (kwas siarkowy, kwas fosforowy) i reduktorów (siarczyn sodu, wodorosiarczyn sod) [276] (**Rys. 68**).



**Rys. 68.** Reakcja otwarcia pierścienia epoksydowego za pomocą SLS i wody oraz aminy

W tym doświadczeniu przeprowadzono 4 próby otwarcia pierścienia epoksydowego w syntezach nr 58otw, 59, 61, 67. Materiałem wyjściowym do tych syntez były produkty modyfikacji polipropylenu metakrylanem glicydydu odpowiednio syntezy nr 58, 49, 60, 65, które opisano w **Tabelach 25 i 29**.

Syntezę 58otw wykonano poprzez poddanie polimeru z syntezy 58 działaniu  $H_2SO_4$ . W syntezie 59 do otwarcia pierścienia epoksydowego użyto diizobutyloaminy, mieszając roztwór w temperaturze  $120^\circ C$  przez 19 godzin. Produkt reakcji miał postać żelu i dopiero po 3 dniach suszenia uzyskano stałą masę. Podczas syntezy 61 również zastosowano diizobutyloaminę, jednakże wydłużono czas reakcji do dwóch dni, prowadząc ją w niższej temperaturze  $90^\circ C$ . Ze względu na łagodne warunki reakcji w tej syntezie, zmiany na widmie FTIR również były mało widoczne (**Tabela 33**). W syntezie 67 oprócz diizobutyloaminy zastosowano również katalizator  $FeCl_3$  rozpuszczony w DMSO i utrzymywano wysoką temperaturę  $130^\circ C$  przez 20,5 godzin. Dodatek katalizatora pozwolił na uzyskanie

największej wydajności podstawienia aminy (9,0%) co mogło być związane również z znaczną wydajnością syntezy 65.

**Tabela 33.** Wyniki stopnia szczeplenia, absorpcji i analizy elementarnej uzyskane dla produktów modyfikacji polipropylenu kwasem akrylowym

Nr syntezy	Stopień szczeplenia [% wag]	Absorbancja pasma 3400~ cm <sup>-1</sup> (grupa -OH)	Absorbancja pasma ~1715- 1740 cm <sup>-1</sup> (grupa C=O kwasowa)	Absorbancja pasma ~900 cm <sup>-1</sup> (grupa epoksydowa)	Węgiel [%]	Azot [%]	Wodór [%]	Tlen [%]
58	-	2,045 (3403)	2,056 (1713)	2,035 (900)	80,760	0,055	12,970	6,215
58otw	-	2,008 (3409)	2,015 (1738)	2,011 (900)	84,790	0,032	11,960	3,218
49	27,4	2,025 (3411)	2,062 (1726)	2,030 (900)	79,210	0,331	9,017	11,442
59 (otw)	7,4	2,023 (3404)	2,043 (1726)	2,026 (900)	78,420	0,689	7,817	13,074
60	28,1	2,015 (3404)	2,020 (1726)	2,020 (900)	82,870	0,076	13,480	3,574
61 (otw)	6,1	2,008 (3005)	2,014 (1717)	2,012 (900)	82,730	0,244	13,360	3,666
65	77,4	2,016 (3415)	2,082 (1727)	2,045 (906)	-	-	-	-
67 (otw)	9,0	2,029 (3399)	2,074 (1728)	2,036 (901)	-	-	-	-
21	-	2,007 (3414)	2,005 (1729)	2,020 (900)	85,670	0,301	9,443	4,586

Synteza 58otw różni się od pozostałych, ponieważ do reakcji zastosowano H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Silny kwas najpierw otwarcie pierścienia epoksydowego do pochodnej glikolowej, a następnie dehydratację grup hydroksylowych objawiającą się zmniejszeniem zawartości tlenu oraz intensywności pasma C=O. Przesunięcie tego drgania w kierunku wyższych liczb falowych potwierdza również pojawienie się grup sulfonowych.

Otwarcie pierścienia epoksydowego przy użyciu pierwszorzędowej aminy prowadzi do utworzenia 1,2-aminoalkoholi z podstawnikami diizobutyloaminowymi (**Rys. 68**).

Na wszystkich analizowanych widmach FTIR intensywność pasma odpowiedzialnego za drganie pierścienia epoksydowego przy 900 cm<sup>-1</sup> ulega zmniejszeniu. Oznacza to, że grupy zostały otwarte lub też cząsteczka uległa degradacji.

Zarówno w syntezach 49-59 jak i 60-61 nastąpił wzrost zawartości tlenu względem próbki przed reakcją. Potwierdza to, że grupy epoksydowe uległy otwarciu z utworzeniem grupy hydroksylowej. Ponadto wzrost zawartości azotu względem produktów syntez przed użyciem aminy wskazuje na skuteczność substytucji diizobutyloaminy.

Na widmach produktów trzech syntez (58, 49, 65) widoczne było szerokie pasmo przy 3400 cm<sup>-1</sup> odpowiadające drganiom rozciągającym grup -OH. Wynikały one z użycia SLS

w połączeniu z wodą w poprzednim etapie syntezy. W następujących po nich syntezach (syntezy nr 58otw, 59, 67) spadła intensywność tego pasma. Różnica ta wynika prawdopodobnie z degradacji przyłączonego monomeru (synteza nr 58otw) i reakcji pierścienia oksiranowego z diizobutyloaminą (syntezy 59 i 67).

#### **4.8. Wnioski, identyfikacja produktów syntez**

Przeprowadzono 69 reakcji modyfikacji polipropylenu różnymi sposobami. Wszystkie kierunki modyfikacji powiodły się. Uzyskano wzrost masy polimeru po syntezie i oczyszczaniu połączone z zmianami na widmie FTIR lub w analizie elementarnej dla polipropylenu modyfikowanego kwasem akrylowym, alkoholem allilowym, bezwodnikiem ftalowym i maleinowym, styrenem, metakrylanem glicydylu, przy sulfonowaniu kwasem chlorosulfonowym oraz przy użyciu aminy przy próbie otwarcia pierścienia epoksydowego.

Funkcjonalizowane produkty reakcji zmieniały swój wygląd wraz z rodzajem modyfikacji. Polimery uzyskane w modyfikacji polipropylenu kwasem akrylowym oraz chlorosulfonowym były miękkie, elektryzowały się, a na obrazach SEM widoczna była porowata struktura tych polimerów.

Odwrotnie, szczepienie styrenem jak i bezwodnikami prowadziło do powstania zbitych, twardych brył, które były trudne do rozdzielania oraz nie elektryzowały. Na obrazach SEM widoczne były wrzecionowate struktury, które świadczą o wzroście krystaliczności polimeru.

Polimery modyfikowane metakrylanem glicydylu odznaczały się również zwartą strukturą i delikatnie elektryzowały. Modyfikacja tym monomerem powodowała formowanie się wypustek wychodzących z głównej bryły polimeru. Im większy był stopień szczepienia, tym więcej powstawało wypustek, które również były pokryte drobnymi odstającymi fragmentami.

Modyfikacja kwasem akrylowym i metakrylanem glicydylu była najbardziej efektywna. Dla tego rodzaju funkcjonalizacji uzyskano maksymalne stopnie szczepienia kolejno 80,4% (synteza nr 62) i 110,8% (synteza nr 51). Za pomocą kwasu chlorosulfonowego i styrenu uzyskano również duży wzrost masy polimeru, maksymalnie 19,4 (synteza nr 28) i 33,2% (synteza nr 63). W przypadku innych rodzajów funkcjonalizacji uzyskano niskie wartości stopnia szczepienia: alkohol allilowy (9,95% synteza nr 16), bezwodnik ftalowy (7,23% synteza 19), bezwodnik maleinowy (7,69% w syntezie 53), otwarcie pierścienia epoksydowego przy użyciu aminy (9,0% w syntezie 67).

Najwięcej syntez wykonano przy użyciu metakrylanu glicydylu, który dzięki dwufunkcyjnemu charakterowi pozwala na dalszą modyfikację grupy epoksydowej. W ramach tego monomeru przygotowywano kolejne syntez tak, aby otrzymać coraz wyższy stopień szczeplenia. Efekt ten udało się uzyskać kolejno poprzez: dodanie katalizatora  $\text{FeCl}_3$  (wzrost z 8,0% do 16,0%), zmianę rozpuszczalnika reakcji z ksylenu na dekalinę (od 8,0% do 30,3%), rozproszenie  $\text{FeCl}_3$  w wodzie z dodatkiem surfaktantu (od 16,0% do maksymalnej wartości 110,8%) i dodanie monomeru asystującego- styrenu (od 110,8% do 136,7%).

Dzięki dodatkowi SLS do mieszaniny katalizator  $\text{FeCl}_3$  – woda, uzyskano gwałtowny wzrost stopnia szczeplenia, jednakże równocześnie silne oddziaływanie wody z polimerem powodowało otwarcie grupy epoksydowej. Z tego względu znaleziono rozpuszczalnik, który jednocześnie miesza się z rozpuszczalnikiem reakcji – ksylenem jak i katalizatorem  $\text{FeCl}_3$ . Zastosowanie DMSO lub THF pozwoliło znacznie ograniczyć reakcje otwarcia pierścienia epoksydowego przy zachowaniu relatywnie wysokiej wydajności reakcji. Zachowanie grup epoksydowych pozwoliło na ich otwarcie w reakcji z diizobutyloaminą.

Przesunięcie pasma karboksylowego  $\text{C}=\text{O}$  w kierunku mniejszych liczb falowych świadczy również o skutecznej hydrolizie pierścienia bezwodnikowego przy syntezach nr 24, 27 i 31. Jednakże niewielka intensywność pasm świadczy o niskiej wydajności tej reakcji, zwłaszcza w przypadku dwóch pierwszych syntez z udziałem samej wody. Dopiero dodatek surfaktantu pozwolił na większą hydrolizę tych grup w syntezie nr 31.

Po 4 latach od przeprowadzenia pierwszych modyfikacji polipropylenu bezwodnikiem maleinowym można zauważyć wzrost ilości grup kwasowych względem początkowej wartości. Świadczy to o tym, że niechlorowane poliolefiny również są poddane działaniu starzenia (**Tabela 23**). Jednakże w przeciwieństwie do chlorowanych odpowiedników, nie zawierają w swojej strukturze atomów chloru.

## **5. Badania adhezyjne produktów rodnikowej funkcjonalizacji polipropylenu**

W tej części sprawdzano wpływ rodzaju modyfikacji chemicznej polipropylenu oraz stopnia szczeplenia na jego właściwości adhezyjne w postaci roztworu primera. Wszystkie wyniki badań zebrano i przedstawiono w materiałach dodatkowych (**Modyfikacja chemiczna polipropylenu – badania adhezyjne 1-5**).

Po zakończeniu wszystkich syntez, do etapu badań adhezyjnych wybrano 41 polimerów. Zastosowano podobny podział jak przy analizie chemicznej, dodając niektóre produkty syntez z użyciem 1 g polipropylenu.

- Funkcjonalizacja kwasem akrylowym (syntezy nr 14, 23, 56, 62),
- Funkcjonalizacja styrenem (syntezy nr 46, 57, 63),
- Funkcjonalizacja bezwodnikami (syntezy nr 10 i 53 bezwodnik maleinowy; 19 i 22 bezwodnik ftalowy),
- Funkcjonalizacja metakrylanem glicydylu (syntezy nr 32, 35-39, 41, 42, 44, 45, 47-52, 54, 58, 60, 64, 66),
- Sulfonowanie (syntezy nr 28, 30),
- Hydroliza (synteza nr 31),
- Otwarcie pierścienia epoksydowego (syntezy nr 58 [otw], 59,

Z produktów syntez przygotowano primery, których ogólny skład zapisano w **Tabeli 34**, a wygląd przykładowych roztworów pokazano na **Rys. 69**.

**Tabela 34.** Kompozycje primerów użyte do badania produktów modyfikacji chemicznej polipropylenu

<b>Składnik</b>	<b>Badanie nr 1 [% wag.]</b>	<b>Badanie nr 2 [% wag.]</b>
Funkcjonalizowany polipropylen	0,15	0,15
Metylocykloheksan	19,90	19,95
Toluen	79,50	79,90
Uraflex EU86 X	0,45	-

Pomiary adhezyjne przeprowadzono dwukrotnie, za każdym razem sprawdzając wybrane polimery jednocześnie, tak aby zachować jednakowe warunki pomiarów dla każdego powtórzenia.

W obydwu powtórzeniach badań starano się zwiększyć jeden parametr, poprawiający adhezję. Parametr ten nie mógł być maksymalny, aby była możliwość porównywania wyników badań. Za pierwszym razem do składu primerów dodano żywicę poliuretanową Uraflex EU86X w ilości 0,45% wag., jednakże ilość ta była zbyt mała, aby odpowiednio zwiększyć właściwości adhezyjne primera nakładanego w temperaturze pokojowej. Podczas tej próby uzyskano niższe wyniki badań.

Za drugim razem nie dodawano żywicy pomocniczej, lecz zwiększono temperaturę nakładania roztworów do 80°C. Według badań najwyższe wyniki wytrzymałościowe osiągnięte są użyciu gorących roztworów o temperaturze 100°C [282].



**Rys. 69.** Przykładowe roztwory primerów z syntez. Po lewej: nr 19, 21, 22; po prawej: nr 37, 38, 39

Podkłady adhezyjne na bazie produktów syntez nakładano na powierzchnię pasków polipropylenowych. Tak przygotowaną powierzchnię wykorzystano do przeprowadzenia trzech badań:

1) Badanie wytrzymałości na oddzieranie (*peel 180° strength*). W tym celu podłoża łączono z taśmą klejącą DuploCOLL 56066. Po miesiącu kondycjonowania sprawdzano za pomocą maszyny wytrzymałość połączeń na oddzieranie. Dla każdej syntezy wykonano 4 złącza klejowe.

2) Badanie przyczepności powłoki lakierniczej (*cross-cut test*). Podłoża pokrywano czarnym lakierem samochodowym i po miesiącu za pomocą noża Petersa wykonano siatkę nacięć. Na naruszoną warstwę farby przyklejano przezroczystą taśmę klejącą i szybkim ruchem oddzierano powłokę malarską. Następnie ilość oderwanej farby analizowano za pomocą programu [262]. Im więcej farby pozostało na podłożu, tym skuteczniejszy okazał się dany primer.

3) Badanie zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Z produktów syntez przygotowano błony poprzez termiczne stapanie na gładkiej płycie. Na tak przygotowane podłoża nanoszono krople dwóch cieczy pomiarowych: wody i diiodometanu. Wyznaczono kąt zwilżania obu cieczy i następnie wartość SEP dla danego podłoża pokrytego primerem.

Badania 1) i 2) wykonano dwukrotnie dla wszystkich syntez w postaci primerów (**Tabela 34**), z kolei badanie 3) jednokrotnie. Wszystkie wyniki badań zebrano w materiałach dodatkowych do pracy. Poniżej zaprezentowano również rezultaty badań przyczepności powłoki malarskiej, wytrzymałościowych i pomiarów swobodnej energii powierzchniowej



dla próby zerowej (synteza nr 21) oraz najwyższych wyników w całym eksperymencie (Tabela 35).

**Tabela 35.** Wyniki badań dla próby zerowej i najwyższe rezultaty badań adhezyjnych

Nr syntezy	Ilość pozostalej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostalej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
Sam rozpuszczalnik	4,31	39,16	-	16,11 ± 1,24	-	-
21 (próba zerowa)	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
Najlepsze rezultaty	41,90 (synteza nr 37)	84,72 (synteza nr 46)	25,38 ± 4,63 (Synteza nr 44)	52,85 ± 4,83 (Synteza nr 42)	65,4 (Synteza nr 50)	41,6 (Synteza nr 50 i 63)

### 5.1. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja kwasem akrylowym

Spośród próbek modyfikowanych kwasem akrylowym do badań wybrano syntezy nr 14, 23, 56, 62. Wyniki badań adhezyjnych przedstawiono w Tabeli 36.

Polimery te występowały w postaci miękkich granulek i były trudne do rozpuszczenia. Przez godzinę rozpuszczania w temperaturze wrzenia toluenu nie udało się rozpuścić do końca proszków polimerowych z syntezy 56 i 62.

**Tabela 36.** Wyniki badań adhezyjnych polipropylenu szczepionego kwasem akrylowym

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostalej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostalej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
14	8,71	15,50	12,52	-	-	84,2	34,87
56	24,0	17,94	53,02	20,09 ± 2,48	31,45 ± 2,53	106,7	29,01
23	28,3	-	-	19,81 ± 2,09	26,48 ± 3,12	104,5	29,01
62	80,4	5,73	36,79	22,49 ± 1,51	28,06 ± 6,68	107,2	29,45

W przypadku modyfikacji kwasem akrylowym uzyskano większą przyczepność powłoki malarskiej, wyższą wytrzymałość połączeń klejowych oraz mniejszą swobodną energię powierzchniową, jeśli stopień szczepienia był wyższy (syntezy 56 i 62).

Jednakże w porównaniu do najwyższych wyników oraz do próby zerowej szczenie kwasem akrylowym nie powodowało znacznego wzrostu przyczepności polipropylenu. W przypadku niskiego stopnia funkcjonalizacji dla syntezy nr 14 uzyskano nawet niższe wyniki niż dla próby zerowej.

Można zatem stwierdzić, że modyfikacja polipropylenu kwasem akrylowym nie jest optymalnym rozwiązaniem ze względu na trudności w rozpuszczeniu polimerów o dużym stopniu szczenia. Ponadto wzrost właściwości adhezyjnych polimeru modyfikowanego tym sposobem jest nieznaczny i obserwowalny jedynie przy dużej efektywności reakcji.

## 5.2. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja styrenem

Funkcjonalizację polipropylenu styrenem przeprowadzono dla syntez nr 46, 57, 63. Ostatni z tych produktów syntez był szczeni jednocześnie metakrylanem glicydyli i z tego powodu był znacznie trudniejszy do rozpuszczenia niż syntezy nr 46, 57. We wcześniejszej części wyznaczono stopień szczenia samego styrenu w produkcie syntezy nr 63 (**Rys. 52**) i wynosił on 30,3% wag. Wyniki badań przedstawiono w **Tabeli 37**.

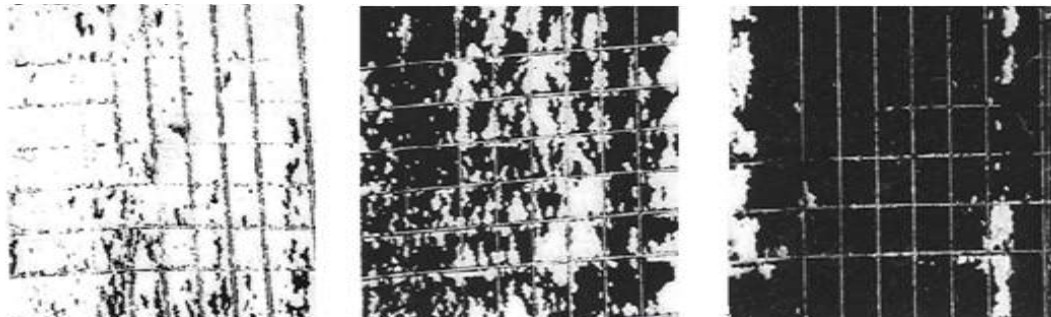
Proszki polimerowe z syntez 46 i 57 uległy szybkiemu rozpuszczeniu do postaci primera, jednakże dawały roztwory o zwiększonej mętności. W formie proszków polimerowych do badań kąta zwilżania tworzyły gładką, klejącą się do płyty grzewczej błonę, trudną do oddzielenia.

**Tabela 37.** Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez polipropylenu szczeni styrenem

Nr syntezy	Stopień szczenia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
46	5,4	28,21	84,72	22,43 ± 0,85	43,39 ± 1,34	107,2	38,05
57	16,8	14,73	40,11	18,59 ± 2,76	29,43 ± 3,31	106,5	25,88
63	30,3	4,56	12,31	20,75 ± 1,96	32,54 ± 2,25	92,8	41,46

Modyfikacja polipropylenu styrenem przyniosła odwrotne rezultaty adhezyjne niż funkcjonalizacja kwasem akrylowym. Znaczny wzrost przyczepności polipropylenu wystąpił

w syntezie nr 46, gdzie zaszczerpiono jedynie 5,4% wag. styrenu (**Rys. 70**). W przypadku testu oddzierania wyniki były najlepsze spośród uzyskanych w teście kratki. Ilość pozostałej na próbkach farby zmniejszała się wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji styrenem.



**Rys. 70.** Test przyczepności powłoki malarskiej dla produktów syntez 46, 57, 63

Dla polipropylenu modyfikowanego styrenem uzyskano znaczną wartość SEP (aż do 41,6 mJ/m<sup>2</sup>) wynikającą z silnych oddziaływań dyspersyjnych. Jednakże wysoka wartość tego parametru nie wpłynęła korzystnie na wzrost przyczepności powłoki malarskiej.

Można zatem stwierdzić, że modyfikacja polipropylenu styrenem prowadzi do wzrostu przyczepności podłożu PP podczas malowania. Jednocześnie wraz ze zwiększeniem stopnia szczepienia właściwości adhezyjne polipropylenu maleją.

### **5.3. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja bezwodnikami**

Do badań adhezyjnych wybrano następujące polipropyleny szczepione bezwodnikami: 10 (bezwodnik maleinowy), 19 (bezwodnik ftalowy), 22 (bezwodnik ftalowy), 53 (bezwodnik maleinowy). Polimery te po syntezie formowały się w drobne, twarde grudki, które nie elektryzowały. Charakteryzowały się one dużą rozpuszczalnością w toluenie oraz łatwo tworzyły przezroczyste błony.

**Tabela 38.** Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez polipropylenu szczepionego styrenem

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
10 (MAH)	1,30	39,17	53,59	22,20 ± 2,49	25,81 ± 0,54	-	-
53 (MAH)	7,69	7,50	24,15	20,66 ± 1,62	31,81 ± 2,55	102,7	36,85
22 (PAH)	1,30	10,25	56,36	17,78 ± 3,98	24,38 ± 3,23	105,0	32,97
19 (PAH)	7,23	13,76	8,61	20,25 ± 2,39	22,19 ± 1,33	-	-

Podobny rezultat do szczepienia styrenem uzyskano dla polipropylenu funkcjonalizowanego bezwodnikami. Zarówno dla modyfikacji bezwodnikiem maleinowym, jak i ftalowym uzyskano wyższą przyczepność farby w teście malowania oraz w większości badań wytrzymałościowych. Odwrotnie, dla wyższego stopnia modyfikacji bezwodnikami wyniki testów adhezyjnych były mniejsze. Oznacza to, że niewielki stopień szczepienia zmienia strukturę polimeru, w taki sposób, że nie spowalnia migracji łańcuchów węglowodorowych w matrycy polipropylenu.

#### 5.4. Badanie właściwości adhezyjnych: funkcjonalizacja metakrylanem glicydyłu

Spośród wszystkich wykonanych syntez najpopularniejsza była modyfikacja polipropylenu metakrylanem glicydyłu. W tym obszarze wykonano kilka eksperymentów, w których analizowano różne warunki syntezy. Poniżej zestawiono wybrane syntezы wykonane przy wzrastającym stopniu szczepienia (**Tabela 39**). Syntezы te zostały przygotowane w podobnych warunkach reakcji, bez użycia katalizatora.

**Tabela 39.** Wyniki stopnia szczypania, absorpcji i analizy elementarnej uzyskane dla produktów modyfikacji polipropylenu za pomocą metakrylanu glicydylu wraz ze wzrostem stopnia szczypania

Nr syntezy	Stopień szczypania [% wag.]	Ilość pozostajej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostajej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
36	0,1	17,34	56,09	-	47,15 ± 1,49	106,5	27,1
35	3,7	11,93	45,95	22,20 ± 1,53	35,51 ± 5,31	95,2	39,63
41	5,6	28,21	66,54	23,88 ± 0,98	46,36 ± 4,17	93,7	28,2
38	5,8	31,88	72,87	22,28 ± 3,24	49,53 ± 3,31	107,0	30,91
39	7,3	26,20	55,53	20,69 ± 1,45	50,26 ± 3,29	-	-
32	7,6	14,47	33,62	22,06 ± 1,70	25,31 ± 2,12	95,3	27,6
37	8,0	41,90	58,89	21,11 ± 2,92	42,16 ± 8,46	100,9	27,03

Syntezy z udziałem metakrylanu glicydylu charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami adhezyjnymi. Ponad dwukrotny wzrost przyczepności wystąpił już przy stopniu szczypania 0,1%. Wraz ze stopniem modyfikacji coraz więcej farby malarskiej pozostawało na podłożach aż do 72,87% przy stopniu szczypania 5,8%. Zmianom tym towarzyszył również wzrost wytrzymałości próbek oraz niewielki spadek kąta zwilżania wodą do 7,4° przy stopniu szczypania 5,6%.

#### 5.4.1. Badanie właściwości adhezyjnych: rodzaj katalizatora

Do testów adhezyjnych wzięto produkty syntez, które przygotowano z udziałem różnych katalizatorów: bezwodnego FeCl<sub>3</sub> (Synteza nr 42) i FeSO<sub>4</sub> • 6H<sub>2</sub>O (Syntezy nr 44). W syntezie nr 42 otrzymano większą wydajność reakcji, ale jak już pokazano w poprzednich badaniach adhezyjnych, często wraz ze wzrostem stopnia szczypania zmniejszały się właściwości adhezyjne polimeru. Badania porównawcze przedstawiono w **Tabeli 40**.

**Tabela 40.** Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez polipropylenu szczepionego metakrylanem glicydyłu przy użyciu innych katalizatorów ( $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [ $\text{mJ/m}^2$ ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	$19,88 \pm 1,56$	$25,16 \pm 0,87$	101,1	31,7
42	12,00	21,51	56,09	$22,86 \pm 1,04$	$52,85 \pm 4,83$	107,3	26,39
44	3,40	6,49	54,24	$25,38 \pm 4,63$	$46,73 \pm 6,09$	-	-

Próbki przygotowane przy użyciu obu katalizatorów okazały się bardzo skuteczne jako materiał bazowy primerów. Pod względem wytrzymałościowym były jednymi z najlepszych materiałów w obu testach adhezyjnych. Jednocześnie bardzo dobrze rozpuszczały się w toluenie, jak i łatwo tworzyły błony polimerowe.

W przypadku szczepienia metakrylanem glicydyłu zarówno 12,00 jak i 3,40% stanowiły mały stopień funkcjonalizacji.

#### 5.4.2. Badanie właściwości adhezyjnych: zmiana ilości katalizatora

Przy kolejnych syntezach z udziałem metakrylanu glicydyłu zwiększano ilość dodawanego katalizatora  $\text{FeCl}_3$ . W syntezie 42 dodano 0,076 g, następnie w syntezie 47 zwiększono ilość do 0,1 g. Następne próby wykonano poprzez wprowadzenie tej substancji w roztworze wodnym z dodatkiem surfaktantu SLS. W syntezie nr 49 dodano 0,1 g  $\text{FeCl}_3$ , z kolei przy 50 zwiększono ilość katalizatora do 0,2 g. Polimery z tych syntez były kruche, sypki, lekko żółte. W postaci primera dawały roztwór klarowny a utworzona warstwa primera po odparowaniu rozpuszczalnika była niewidoczna. Wyniki badań adhezyjnych przedstawiono w **Tabeli 41**.

**Tabela 41.** Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez polipropylenu szczepionego metakrylanem glicydyłu przy użyciu wzrastającej ilości katalizatora FeCl<sub>3</sub>

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
42	12,00	21,51	56,09	22,86 ± 1,04	52,85 ± 4,83	107,3	26,39
47	16,00	13,65	45,78	18,86 ± 2,06	35,35 ± 2,24	102,3	22,79
49	27,4	26,62	65,75	21,90 ± 2,04	37,75 ± 4,80	112,7	25,45
50	22,2	11,27	47,49	19,68 ± 1,21	24,59 ± 1,21	65,4	41,60

Dla syntez 42, 47 i 49, w których używano mniejszej ilości katalizatora, uzyskano znaczące wyniki testów adhezyjnych, które zwłaszcza w przypadku badań wytrzymałościowych były niższe w syntezie nr 50. Badania pokazują, że dodatek większej ilości katalizatora w niewielkim stopniu wpływa na zmniejszenie właściwości adhezyjnych polimeru.

#### **5.4.3. Badanie właściwości adhezyjnych: rozproszenie katalizatora w układzie emulsyjnym**

Podczas funkcjonalizacji polipropylenu metakrylanem glicydyłu przy udziale wodnego roztworu FeCl<sub>3</sub> uzyskano najwyższe stopnie szczepienia w całym badaniu obejmującym modyfikacje chemiczne (Syntezy nr 49-52; 54; 58). Polimery te były lekko pomarańczowe, sztywne, twarde i trudne do rozdzielenia. Podczas rozpuszczania w temperaturze wrzenia toluenu przez godzinę nie udało się uzyskać jednorodnego roztworu. Część polimeru nadal nie była rozpuszczona, a roztwór stał się mętny. Po naniesieniu na paski polipropylenu widoczne były białe wytrącenia. Wyniki badań adhezyjnych zebrano w **Tabeli 42**.

**Tabela 42.** Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez polipropylenu szczepionego metakrylanem glicydyłu przy użyciu wzrastającej ilości katalizatora FeCl<sub>3</sub>

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
49	27,4	26,62	65,75	21,90 ± 2,04	37,75 ± 4,80	112,7	25,45
50	22,2	11,27	47,49	19,68 ± 1,21	24,59 ± 1,21	65,4	41,60
51	110,8	21,76	38,58	19,45 ± 1,93	29,38 ± 0,74	122,4	39,90
52	109,4	12,02	41,60	19,36 ± 2,14	19,36 ± 2,14	117,8	40,74
54	87,2	6,03	25,89	20,91 ± 1,09	34,58 ± 1,68	132,2	22,83
58	-	7,51	21,32	20,76 ± 1,67	33,25 ± 5,61	109,9	16,78

W przypadku syntezy 49, przy relatywnie niewielkim stopniu szczepienia, uzyskano wysoką przyczepność podłoża w teście malowania i klejenia. W kolejnych syntezach o większym stopniu funkcjonalizacji (50, 51) zmniejszyła się przyczepność podłoża w teście kratki, średnio o 35% (badanie 2) i badaniach wytrzymałościowych o 28% (badanie 2).

Można również zauważyć wysokie wartości SEP dla polimerów o dużym stopniu szczepienia, jednakże nie wynikają one z wysokiej składowej polarnej. Odwrotnie, polimery te charakteryzują się wysokim kątem zwilżania wodą co wskazuje na duży udział interakcji dyspersyjnych.

#### 5.4.4. Badanie właściwości adhezyjnych: inne sposoby rozproszenia katalizatora

Część syntez przygotowano rozpuszczając katalizator w innym rozpuszczalniku: syntez nr 60, 65, 66 w DMSO a w syntezie 64 w THF. Jak pokazano w analizie widm FTIR, zamiana rozpuszczalnika wpłynęła na wzrost stabilności grupy epoksydowej. Przy rozpuszczeniu w bazie rozpuszczalnikowej, roztwory z udziałem tych polimerów stawały się ciemne. Podobnie ciemne były błony po stopieniu na płycie grzewczej. Ciemna barwa wskazuje na słabe odmycie katalizatora, który w formie bezwodnej przyjmuje ciemny kolor. Wyniki badań adhezyjnych zebrano w **Tabeli 43**.



**Tabela 43.** Wyniki badań adhezyjnych dla polipropylenu szczepionego metakrylanem glicydyłu przy użyciu DMSO i THF jako rozpuszczalników katalizatora

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
60	28,1	5,80	37,46	20,81 ± 0,63	34,35 ± 2,70	88,7	23,37
66	49,7	10,75	18,89	19,53 ± 2,82	26,66 ± 2,01	104,1	29,45
64	23,0	11,34	23,69	19,45 ± 1,78	25,88 ± 6,25	-	-

Hydroliza grupy epoksydowej nastąpiła w syntezach 51, 52, 54, gdzie do rozproszenia katalizatora użyto mieszaniny wody i SLS. W badaniu FTIR wykazano, że dzięki zastosowaniu innych rozpuszczalników (DMSO, THF) możliwe jest zapobieganie otwarciu pierścienia epoksydowego.

Dla syntez z otwarciem grupy epoksydowej (51, 52, 54) uzyskano wzrost ilości pozostałej na próbkach farby w badaniu 2 średnio o 85%, podczas gdy przy zachowaniu grupy epoksydowej (60, 64, 66) średnio o 32%. Zatem w celu uzyskania wyższej przyczepności polipropylenu modyfikowanego metakrylanem glicydyłu grupę epoksydową należy otworzyć (Rys. 68).

#### 5.4.5. Badanie właściwości adhezyjnych: zamiana rozpuszczalnika reakcji

Prawie wszystkie syntezy wykonano z udziałem ksylenu jako rozpuszczalnika, jednakże w dwóch syntezach (45 i 48) zastąpiono ksylen dekaliną.

Ze względu na podobnie prowadzone reakcje, lecz z użyciem ksylenu, do porównania wzięto produkty syntez nr 42 i 47. Spośród tych polimerów 45 i 42 wykonano bez użycia katalizatora, z kolei w syntezach nr 48 i 47 użyto katalizator FeCl<sub>3</sub> bez rozpuszczenia w wodzie. Produkty syntez z udziałem dekaliny były twarde, zbite, kruche. Po rozpuszczeniu w toluenie dawały roztwory mętne a po nałożeniu na podłoże warstwa primera była przezroczysta. Wyniki badań adhezyjnych przedstawiono w Tabeli 44.

**Tabela 44.** Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez polipropylenu szczepionego metakrylanem glicydyłu przy zastosowaniu dekaliny zamiast ksylenu jako rozpuszczalnika

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostalej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostalej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
42	12,0	21,51	56,09	22,86 ± 1,04	52,85 ± 4,83	107,3	26,39
45 (dekalina)	30,3	5,59	21,55	22,50 ± 1,76	32,45 ± 4,10	111,8	25,11
47	16,0	13,65	45,78	18,86 ± 2,06	35,35 ± 2,24	102,3	22,79
48 (dekalina)	18,6	6,90	43,99	-	32,10 ± 3,23	99,5	23,27

W każdym badaniach adhezyjnych polimery z syntez wykonanych przy rozpuszczaniu w ksylenie były bardziej efektywne w badaniach adhezyjnych niż te wykonane za pomocą dekaliny. Różnica widoczna była zwłaszcza w próbie 42 i 45. Cykliczny pierścień dekaliny o różnej konfiguracji geometrycznej może dopasować swój kształt do otaczających go struktur, w tym do łańcuchów polimerowych. W tym układzie możliwe jest zatem zbliżanie makrocząsteczek i ich układanie w regularne struktury – krystality. Świadczy o tym zbita i krucha postać produktów reakcji. Większa krystaliczność polimerów powoduje trudniejsze ich rozpuszczanie do postaci primera oraz utrudnioną dyfuzję.

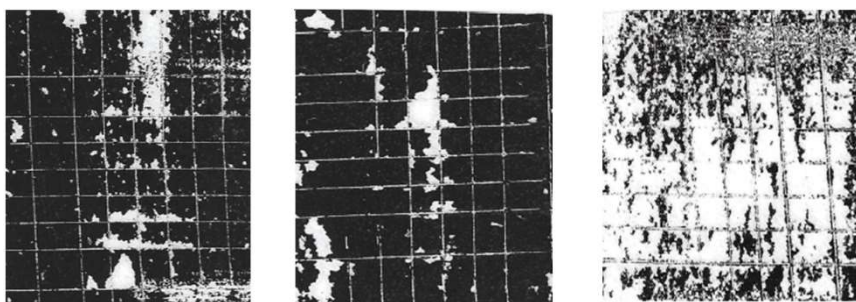
### 5.5. Badanie właściwości adhezyjnych: sulfonowanie

Badaniom adhezyjnym poddano polimery z syntez 28 i 30. Obydwa były sulfonowane przy użyciu kwasu chlorosulfonowego, jednakże w przypadku syntezy 28 do reakcji wzięto komercyjny polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym w ilości 1,2% wag. (G-3003), natomiast przy syntezie nr 30 polipropylen Total PPC 6742. Po reakcjach uzyskano czarne, drobne ziarna, które silnie elektryzowały, pozostając na ściankach naczyń, worka PE. Produkty tych reakcji bardzo słabo rozpuszczały się w toluenie, nawet przy intensywnym i długim grzaniu w temperaturze wrzenia tego rozpuszczalnika. Wyniki badań adhezyjnych przedstawiono w **Tabeli 45**.

**Tabela 45.** Wyniki badań adhezyjnych produktów syntez polipropylenu sulfonowanego

Nr syntezy	Stopień szczywienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
30	6,5	19,24	61,97	21,75 ± 2,29	27,22 ± 3,07	122,8	26,19
28	19,4	8,12	14,67	21,26 ± 1,86	23,66 ± 4,15	102,2	33,62

Testy adhezyjne sulfonowanego polipropylenu wskazują, że niski stopień modyfikacji w przypadku syntezy nr 30 wpłynął znacznie na wzrost przyczepności podłoża (**Rys. 71**). Ponadto wysoki kąt zwilżania dla wody i zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej sugerują zachodzące reakcje karbonizacji polimeru.



**Rys. 71.** Test kratki wykonany przy użyciu podłoża powlekanych primerem na bazie produktów syntez kolejno od lewej: 21 (próba zerowa), 28, 30

W syntezie nr 28 sulfonowanie było bardzo intensywne, wskutek czego przy dłuższej ekspozycji na silny kwas, rozpoczęły się reakcje prowadzące do karbonizacji i desulfonowania łańcuchów polimerowych. Jednakże większy wzrost masy po syntezie w porównaniu z produktem syntezy nr 30 pokazuje, że w polimerze nadal występuje duża ilość grup sulfonowych w postaci sulfotlenków. Ze wzrostem ilości grup sulfonowych, rośnie również pasmo pochodzące od grupy –OH. Wyniki badań adhezyjnych zmniejszają się dla syntezy 28 i są nawet niższe niż dla próby zerowej. Oznacza to, że grupy sulfotlenkowe lub wodorotlenowe mogą powodować zmniejszenie przyczepności polipropylenu.

## 5.6. Badanie właściwości adhezyjnych: hydroliza

Spośród trzech syntez, w których prowadzono hydrolizę grup bezwodnikowych w komercyjnie dostępnym PP-g-MAH o stopniu szczipienia 1,2% (G-3003), do badań adhezyjnych wzięto produkt syntezy 31 w postaci białego, nieelektryzującego, sypkiego proszku.

Polimer bardzo trudno rozpuszczał się w toluenie, po długim ogrzewaniu w roztworze pozostało wiele nierozpuszczonych fragmentów. Ze względu na to, że funkcjonalizowany polipropyleń jest skuteczny szczególnie w niskim stężeniu [282] zdecydowano się na analizę tej syntezy (**Tabela 46**).

**Tabela 46.** Wyniki badań adhezyjnych produktu syntezy, w której prowadzono hydrolizę grup maleinowych

Nr syntezy	Stopień szczipienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
21 (próba zerowa)	-	11,36	20,13	19,88 ± 1,56	25,16 ± 0,87	101,1	31,7
31	-	9,84	-	21,13 ± 2,81	26,83 ± 4,36	-	-

Dla prmerów bazujących na produktach hydrolizy w stosunku do próby zerowej wyniki testów adhezyjnych nie uległy zmianie. W porównaniu do wyników badań uzyskanych dla polipropylenu szczipionego bezwodnikiem maleinowym, przy których uzyskano podobny stopień szczipienia jak w przypadku komercyjnego produktu G-3003 (1,30%), w tym badaniu uzyskano znacznie mniejsze rezultaty. Oznacza to, że otwarcie pierścienia bursztynowego powoduje zmniejszenie właściwości adhezyjnych polipropylenu funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym.

## 5.7. Badania właściwości adhezyjnych: otwarcie pierścienia epoksydowego

Badania adhezyjne przeprowadzono dla trzech par polimerów po funkcjonalizacji metakrylanem glicydylu i następującym po niej otwarciu pierścienia epoksydowego: 58-58otw; 49-59; 60-61. Polimery przed otwarciem pierścienia były sztywne i kruche, a po reakcji łatwo się rozdzielały, były miękkie i pyliste. Zarówno przed otwarciem, jak i po,

polimery te były trudne do rozpuszczenia. Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez przed otwarciem grupy epoksydowej oraz po otwarciu przedstawiono w **Tabeli 47**.

**Tabela 47.** Wyniki badań adhezyjnych dla produktów syntez polipropylenu szczepionego metakrylanem glicydyłu przed otwarciem grupy epoksydowej i po otwarciu

Nr syntezy	Stopień szczepienia [% wag.]	Ilość pozostałej farby badanie 1 [%]	Ilość pozostałej farby badanie 2 [%]	Wytrzymałość złącz badanie 1 [N/mm]	Wytrzymałość złącz badanie 2 [N/mm]	Kąt zwilżania wodą [°]	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]
58	-	7,51	21,32	20,76 ± 1,67	33,25 ± 5,61	109,9	16,78
58otw	-	4,41	9,38	20,63 ± 2,21	29,36 ± 3,00	105,1	34,75
49	27,4	26,62	65,75	21,90 ± 2,04	37,75 ± 4,80	112,7	25,45
59 (otw)	7,4	10,51	52,42	20,63 ± 2,21	34,35 ± 2,70	115,2	22,85
60	28,1	5,80	37,46	20,81 ± 0,63	34,35 ± 2,70	88,7	23,37
61 (otw)	6,1	8,19	32,57	19,88 ± 1,77	31,34 ± 1,83	109	32,56

Po każdym eksperymencie z otwarciem pierścienia można zauważyć spadek właściwości adhezyjnych (od 13 do 56% niższa przyczepność farby w badaniu 2 oraz od 9 do 12% mniejsze wyniki wytrzymałościowe). Oznacza to, że otwarcie pierścienia w tym przypadku powoduje zmniejszenie przyczepności.

## 5.8. Wnioski, właściwości adhezyjne modyfikowanego polipropylenu

W tym rozdziale przeprowadzono testy adhezyjne 40 produktów modyfikacji chemicznej polipropylenu. W celu weryfikacji, które monomery i w jakim stopniu szczepienia są najbardziej korzystne z punktu adhezyjnego uszeregowano syntezy według uzyskanych rezultatów najpierw z średniej z obu badań przyczepności powłoki malarskiej, a następnie z średniej z badań wytrzymałościowych. Poniżej przedstawiono końcowe porównanie (**Tabela 48**).

**Tabela 48.** Porównanie wyników uzyskanych w części badań adhezyjnych produktów modyfikacji chemicznej polipropylenu

Monomer	Stopień szczeplenia	Średnia przyczepność [%]	Średnia wytrzymałość połączeń [N/mm]
GMA	5,8	52.38	35.90
Styren	5,4	56.47	32.91
GMA	5,4	47.38	35.12
GMA	12,0	38.80	37.86
GMA	7,3	40.87	35.48
GMA	8,0	50.40	31.64
AA	7,21	52.17	29.03
GMA	27,4	46.19	29.83
GMA	3,4	38.80	37.86
GMA	0,1	36.72	47.15
Diizobutyloamina	7,4	31.47	27.41
GMA	3,7	28.94	28.86
GMA	16,0	29.72	27.11
AAc	24,0	35.48	25.77
Sulfonowanie	6,5	40.61	24.48
MAH	1,3	46.38	24.01
GMA	18,6	25.45	32.1
GMA	110,8	30.17	24.41
GMA	87,2	15.96	27.74
GMA	82,1	21.63	26.16
GMA	30,3	21.63	26.16
Styren	16,8	27.42	24.01
GMA	109,4	26.81	24.14
AAc	80,4	21.26	25.28
GMA	-	14.42	27.01
Diizobutyloamina	6,1	20.38	25.61
MAH	7,6	15.83	26.24
PAH	1,3	33.31	21.08
GMA	7,0	24.05	23.69
Styren+GMA	136	8.44	26.64
GMA	22,2	29.38	22.13
AA	9,95	20.92	22.78
GMA	23,0	17.52	22.66
Sulfonowanie	-	6.90	24.99
GMA	49,7	14.82	23.09
AAc	28,3	-	23.14
Próba zero	-	15.75	22.52
GMA	0,7	14.01	-
Hydroliza	-	4.92	23.98
Sulfonowanie	19,4	11.40	22.46
PAH	7,23	11.19	21.22

Modyfikacje, które prowadzą do największego wzrostu właściwości adhezyjnych polipropylenu to funkcjonalizacja metakrylanem glicydyłu lub styrenem. Wśród nich najbardziej korzystny jest niewielki stopień szczeplenia (średnio 9% dla metakrylanu glicydyłu).

Niewiele niższe wyniki testów adhezyjnych uzyskano przy modyfikacji polipropylenu bezwodnikiem maleinowym, alkoholem allilowym, kwasem akrylowym i po sulfonowaniu, również przy niższym stopniu funkcjonalizacji z danego eksperymentu.

Niektóre z rodzajów funkcjonalizacji nie powodowały zmiany właściwości adhezyjnych polipropylenu. Wśród nich były polimery funkcjonalizowane w dużym stopniu kwasem akrylowym, alkoholem allilowym, metakrylanem glicydyłu, sulfonowane, poddane otwarciu pierścienia epoksydowego lub hydrolizie. W każdej z tych funkcjonalizacji właściwości adhezyjne zmniejszały się drastycznie po zwiększeniu stopnia szczepienia.

Często dla niskich stopni modyfikacji uzyskiwano znacznie wyższe rezultaty adhezyjne przy jednoczesnym zwiększeniu hydrofilowości podłoża (większa wartość SEP). Połączenie tych dwóch faktów prowadzi do wniosku, że mniejsza polarność składników primera połączona z silnymi interakcjami dyspersyjnymi prowadzi do wzrostu adhezji. Może wynikać to z łatwiejszego przenikania hydrofobowych makrocząsteczek sulfonowanego polipropylenu w matrycy podłoża.

Trudno jednoznacznie ocenić czy otwarcie pierścienia epoksydowego powoduje spadek czy wzrost właściwości adhezyjnych polipropylenu modyfikowanego metakrylanem glicydyłu. Zaobserwowano większy wzrost przyczepności, jeśli grupa epoksydowa została otwarta (syntezy nr 49-52; 54; 58) w stosunku do eksperymentów, gdzie ustabilizowano tę grupę przy użyciu DMSO lub THF (syntezy nr 60; 64-66). Jednakże zwiększenie właściwości adhezyjnych mogło być spowodowane czymś innym np. zwiększeniem ilości grup karbonylowych wskutek wyższego stopnia szczepienia metakrylanem glicydyłu.

W przedstawionych badaniach polipropylen modyfikowany styrenem lub bezwodnikami charakteryzował się wrzecionowatą strukturą (**Rys. 53** i **Rys. 56**). Układanie się łańcuchów polimerowych sugeruje wzrost krystaliczności próbki. Dla polipropylenu modyfikowanego styrenem (5,4%) i bezwodnikiem maleinowym (1,4%) uzyskano wysokie wyniki w testach adhezyjnych. Podobnie jak opisano w literaturze (**rozdział 9.6**) wzrost przyczepności primerów może być związany ze wzrostem krystaliczności substancji aktywnej.

## VI CZĘŚĆ WDROŻENIOWA

Podkład adhezyjny używany na linii produkcyjnej oprócz znacznej poprawy właściwości adhezyjnych powinien spełnić również inne wymagania rozszerzające jego zastosowanie:

- Krótki czas odparowania (do 2 minut),
- Niska lepkość roztworu, tak aby swobodnie przenikał przez gąbkę filcową,
- Nie pozostawia klejącej warstwy (nie przykleja się do rąk i rękawiczek),
- Tworzy przezroczystą, niewidoczną warstwę,
- Nadaje się również do innych materiałów niż poliolefiny,
- Nie zawiera substancji chlorowanych.

Początkowo nie znałem mechanizmu działania primerów. Założyłem, że są to roztwory substancji żrących, które poprzez chemiczne trawienie powodują rozcinanie łańcuchów polimerowych i powstawanie ugrupowań tlenowych, co prowadzi do zwiększenia zwilżalności i adsorpcji składników farb i klejów. Z drugiej strony silne utlenianie powoduje powstanie porów i nierówności powierzchni, w której następnie mechanicznie zakleszczają się żywice polimerowe wchodzące w skład farb, lakierów czy klei. W związku z tym poszukiwałem substancji, które oddziałują z powierzchnią polipropylenu oraz są bezpieczne dla człowieka i środowiska naturalnego. Jednocześnie na początku pracy nie miałem dostępu do standardowych testów wytrzymałościowych i innych sposobów bardziej wiarygodnych metod sprawdzania adhezji np. testu kratki. Dlatego w kilku eksperymentach opierałem się na własnych obserwacjach i ocenie.

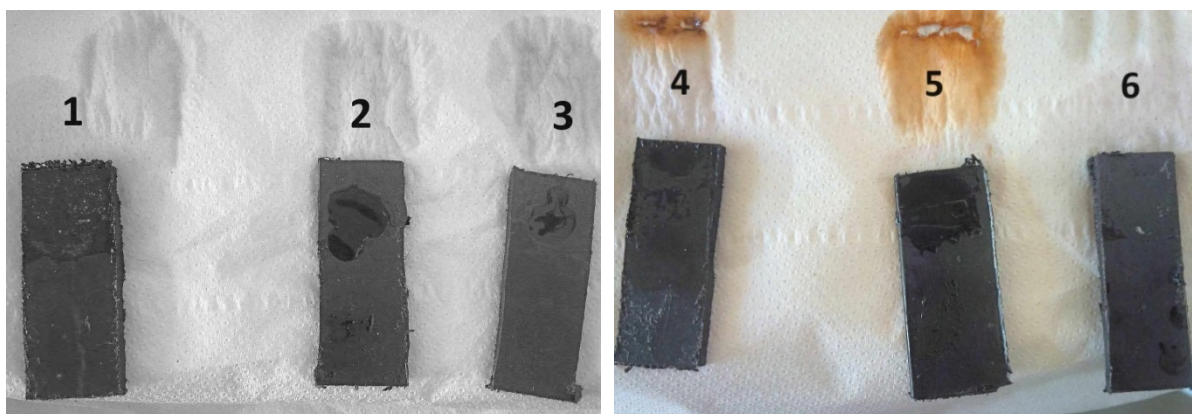
### 1. Substancje żrące jako składnik primerów

Pierwszym eksperymentem w ramach części wdrożeniowej było zanurzanie pasków PP w roztworach kwasów w czasie 15 min. Po wyciągnięciu podłoży, przemywano je wodą destylowaną, suszono papierem i wizualnie porównano efekty działania poszczególnych roztworów:

- 1) 20 ml 36% HCl + 5 ml 80% CH<sub>3</sub>COOH
- 2) 20 ml 36% HCl + 5 ml CH<sub>3</sub>COOCl
- 3) 20 ml 36% HCl + 1 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>
- 4) 20 ml 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 ml 80% CH<sub>3</sub>COOH
- 5) 20 ml 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 ml CH<sub>3</sub>COOCl
- 6) 20 ml 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>



Spośród badanych próbek w roztworach 1), 4) i 5) zaobserwowano zmatowienie powierzchni (**Rys. 72**). Wynika z tego, że dodatek kwasu octowego do innego silnego kwasu powoduje zwiększenie jego oddziaływania w stosunku do powierzchni polipropylenu. Z kolei między badanymi kwasami,  $H_2SO_4$  okazał się bardziej skuteczny pod względem aktywacji badanego podłoża.

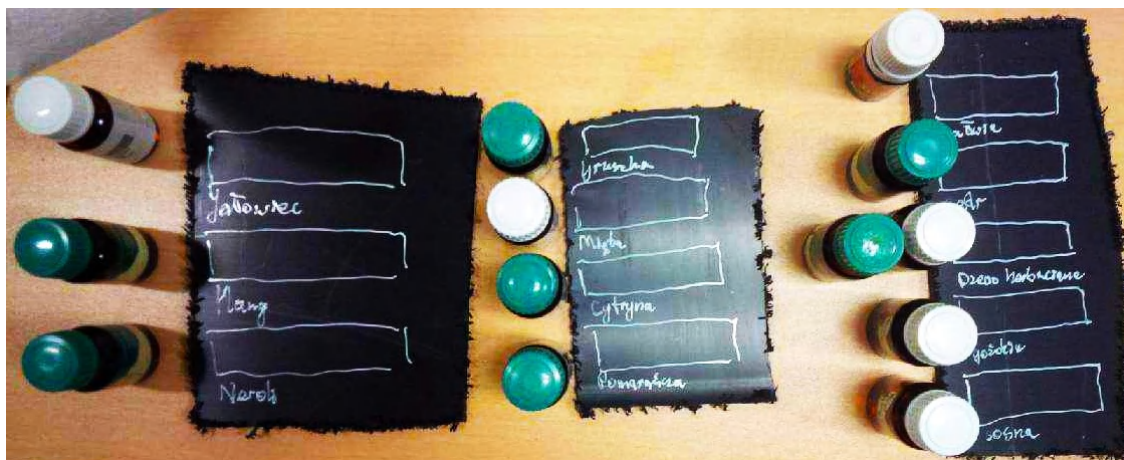


**Rys. 72.** Chemiczne trawienie polipropylenu. 1) 20 ml 36% HCl + 5 ml 80%  $CH_3COOH$ ; 2) 20 ml 36% HCl + 5 ml  $CH_3COOCl$ ; 3) 20 ml 36% HCl + 1 g  $K_2S_2O_8$ ; 4) 20 ml 96%  $H_2SO_4$  + 5 ml 80%  $CH_3COOH$ ; 5) 20 ml 96%  $H_2SO_4$  + 5 ml  $CH_3COOCl$ ; 6) 20 ml 96%  $H_2SO_4$  + 1 g  $K_2S_2O_8$

## 2. Terpeny jako składnik primerów

Użycie silnych kwasów nie jest bezpieczne, dlatego zmieniono roztwory na łagodniejsze terpeny. Substancje te znane są z niskiego napięcia powierzchniowego z powodu podobnej budowy chemicznej do poliolefin. Składają się z jednostek izoprenowych złożonych z atomów węgla i wodoru. Stanowią zatem doskonały rozpuszczalnik dla polipropylenu zarówno w postaci primeru jak i następnie po nałożeniu na podłoże [283, 284]. Ponadto niektóre terpeny (np. geraniol, nerol, jasmon, cyneol) zawierają atomy tlenu, które mogą wspomagać dyfuzję żywic polimerowych zawartych w klejach i farbach. Z tego względu

zdecydowano się na porównanie skuteczności działania olejków eterycznych, które w swoim składzie zawierają również terpeny (Rys. 73).



Rys. 73. Porównanie oddziaływania terpenów na powierzchnię polipropylenu

Do porównania wykorzystano części samochodowe wykonane z polipropylenu Hostacom PPUX 9067. Z płaskich obszarów części wycięto fragmenty, na których oznaczono miejsce naniesienia olejku za pomocą białego markera permanentnego (Toma, Polska). Marker składa się barwników oraz żywicy styrenowo-akrylowej jako spoiwa.

W badaniu wykorzystano następujące olejki: jałowiec, mięta, sosna, goździk, szalwia, drzewo herbaciane (Vera Nord, Polska); ylang-ylang, neroli, gruszka, cytryna, pomarańcza, drzewo cedrowe (Naturalne Aromaty, Polska). Po pokryciu zaznaczonych obszarów podłoża olejkami odczekano 15 min i usunięto naniesione płyny.

Pierwszym testem była wizualna kontrola rozpuszczania białego markera tworzącego miejsce naniesienia olejku. Zastosowano następujące odniesienie: mocno – całkowite rozpuszczenie, średnio – więcej niż połowa, lekko – niewielkie rozpuszczenie, nie zmywa – brak rozpuszczenia.



Rys. 74. Płyny służące do sprawdzania zwilżenia powierzchni

Po usunięciu olejków odczekano 10 minut i na wysuszone obszary naniesiono testery aktywacji (arcotest, Niemcy), które występują w formie cieczy o charakterystycznym napięciu powierzchniowym w wartościach od 28 do 56 mJ/m<sup>2</sup> (**Rys. 74**). Jeśli po 3 sekundach od nałożenia widoczne było skupienie cieczy w pojedyncze krople, stosowano ciecz o wyższym napięciu powierzchniowym. W **Tabeli 49** zapisano najwyższą uzyskaną wartość, przy której nie następowało rozdzielanie się cieczy.

**Tabela. 49.** Oddziaływanie olejków eterycznych na powierzchnię polipropylenu

Próba	Osiągnięta zwilżalność [mJ/m <sup>2</sup> ]	Intensywność zmywania markeru
PP nie poddany obróbce	>28	-
Jałowiec	>28	<b>mocno</b>
Ylang-ylang	>28	lekko
Neroli	>28	nie zmywa
Gruszka	> <b>38</b>	nie zmywa
Mięta	>28	<b>mocno</b>
Cytryna	>28	<b>mocno</b>
Pomarańcza	>28	<b>mocno</b>
Szałwia	> <b>35</b>	nie zmywa, olejek skupił się w jedną kroplę
Drzewo cedrowe	> <b>38</b>	<b>średnio</b>
Drzewo herbaciane	>28	nie zmywa
Goździk	> <b>35</b>	nie zmywa
Sosna	>28	nie zmywa

Po osuszeniu powierzchni część z nich w dalszym ciągu charakteryzowała się zwiększoną zwilżalnością w stosunku do powierzchni niepoddanej obróbce.

**Tabela. 50.** Skład olejków eterycznych, które spowodowały wzrost zwilżalności polipropylenu

Olejek / Składnik	Składnik 1	Składnik 2	Składnik 3	Składnik 4
<b>Gruszka [285]</b>	Ester dodekanian etylu 35%	Ester dekanian etylu 31%	Ester dodekanian metylu 10%	Seskwiterpen $\alpha$ -farnezen 5%
<b>Drzewo cedrowe [286, 287]</b>	Seskwiterpen $\alpha$ -atlanton 19%	Seskwiterpen $\beta$ -himachalen 15%	Utleniony seskwiterpen cedrol 13%	Seskwiterpen $\alpha$ -himachalen 5%
<b>Goździk</b>	Utleniony monoterpen eugenol 88,5%	Utleniony monoterpen octan eugenolu 5,5%	Seskwiterpen $\beta$ -kariofilen 1,5%	Keton 2-heptanon 1%
<b>Szałwia [288]</b>	Utleniony monoterpen $\alpha$ -tujon 8-20%	Utleniony monoterpen kamfora 8-21%	Utleniony monoterpen borneol 2,5-17%	Seskwiterpen $\gamma$ -muurolen 3-14%

## 2.1. Wnioski: terpeny jako składnik primerów

Spośród 12 sprawdzanych olejków cztery wykazały efekt zwiększania zwilżalności polipropylenu: gruszka > drzewo cedrowe > goździk > szałwia. Jednocześnie wśród tych roztworów jedynie olejek z drzewa cedrowego powodował częściowe rozpuszczenie białego markeru.

Jak można zauważyć z **Tabeli 50**, olejki te składają się zarówno z węglowodorowych terpenów jak i substancji zawierających ugrupowania tlenowe (estry, ketony, utlenione terpeny). Można zatem stwierdzić, że do zwiększenia zwilżalności polipropylenu potrzebne są węglowodory, które rozpoczną dyfuzję w polimerze oraz substancje zawierające grupy tlenowe, które będą odpowiedzialne za wzrost polarności i pozostaną na powierzchni podłoża.

Na podstawie dwóch olejków o najsilniejszym efekcie zwiększenia zwilżalności (gruszka, drzewo cedrowe) można zauważyć, że większą część ich składników stanowią substancje zawierające grupy tlenowe, zwłaszcza zawierające wiązania karbonylowe. Według innych badań właśnie grupa C=O odpowiada za tworzenie wiązań wodorowych z nakładanymi farbami i lakierami [110, 121].

## 3. Primery na bazie funkcjonalizowanych poliolefin

W styczniu 2020 roku nastąpiła zmiana koncepcji doktoratu. Postanowiono przejrzeć karty charakterystyki podkładów adhezyjnych w poszukiwaniu składów chemicznych i substancji odpowiedzialnych za zwiększenie przyczepności poliolefin. Wśród primerów do poliolefin popularne są następujące: Adhesion Promoter 4298UV (3M, USA); Polypropylene Primer (United Paints Limited, Nowa Zelandia); Polypropylene 3D Primer (Recreus Industries S.L., Hiszpania); Primer PR20 – Plastic Primer (Fixtech Pty, Australia) [289-292]. Zauważono, że wiele z nich łączy jeden ze składników – chlorowane poliolefiny, które występowały w kartach charakterystyk powyższych podkładów adhezyjnych w ilościach kolejno: 1-5%; 1-10%; 10-20%; 1-20%. Chlorowane poliolefiny występują często z żywicami akrylowymi i epoksydowymi. W takim układzie chlorowany polipropylen odpowiada za dyfuzję składników podkładu adhezyjnego w głąb podłoża, natomiast żywice pomocnicze za zwiększenie przyczepności.

W Maflow Plastics Poland, na linii produkcyjnej, stosowany jest Adhesion Promoter 4298UV, który dodatkowo wzbogacony jest o barwnik UV, pozwalający na łatwą identyfikację warstwy primera na linii produkcyjnej. Poniżej przedstawiono wycinek z karty

charakterystyki tego primera (Rys 75). Zaznaczono w nim substancje inne niż rozpuszczalniki.

**SECTION 3: Composition/information on ingredients**

Ingredient	C.A.S. No.	% by Wt
CYCLOHEXANE	110-82-7	45 - 50 Trade Secret *
XYLENE	1330-20-7	30 - 35 Trade Secret *
ETHYLBENZENE	100-41-4	< 11 Trade Secret *
ETHYL ALCOHOL	64-17-5	5 - 10 Trade Secret *
ACRYLATE POLYMER (NJTSRN 04499600-5984P)	Trade Secret*	1 - 5
CHLORINATED RUBBER	68609-36-9	1 - 5
ETHYL ACETATE	141-78-6	< 4 Trade Secret *
METHYL ALCOHOL	67-56-1	< 0.4 Trade Secret *
EPOXY RESIN	25068-38-6	< 0.5 Trade Secret *
TOLUENE	108-88-3	< 0.3 Trade Secret *

Rys. 75. Skład primera Adhesion Promoter 4298UV z karty charakterystyki

Można zauważyć, że Adhesion Promoter 4298UV składa się głównie z rozpuszczalników, które stanowią od 89,5 do 95,5 % wag. całej kompozycji. W formułacji znajduje się również główny składnik, czyli chlorowane poliolefiny (*chlorinated rubber*) oraz żywice pomocnicze (*acrylate polymer; epoxy resin*). Można zatem przypuszczać, że również dodatek funkcjonalizowanych poliolefin powinien być niewielki i wynoszący maksymalnie 5% wag.

Jednakże chlorowane składniki są powszechnie wycofywane z użycia ze względu na szkodliwy wpływ chloru na zdrowie ludzi i środowisko naturalne. W niedalekiej przyszłości również to zagrożenie może również dotyczyć chlorowanych poliolefin w składzie primerów. Potwierdza to fakt, że chlorowane poliolefiny już teraz znajdują się na liście substancji objętych cłem [264]. Zastrzeżenia budzi również ich niska stabilność, którą potwierdzają producenci tych kopolimerów [263]. Z tego względu postanowiono zastąpić chlorowane poliolefiny za pomocą inaczej funkcjonalizowanego polipropylenu.

Do testów wybrano polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH), powszechnie stosowany w przemyśle dodatek procesowy zwiększający mieszalność polimerów z innymi składnikami np. włóknami szklanymi, węglanem wapnia. Kopolimer dodawany jest do mieszanek w niewielkich ilościach, ale również jego cena jest również niska. Z tego względu może stanowić ciekawą alternatywę dla chlorowanych poliolefin.

### 3.1. Procedura wytwarzania początkowych primerów i złącz adhezyjnych

W zlewce na 100 ml umieszczono odpowiednią ilość polimeru i 10 g ksylenu. Zlewkę przykryto grubym szkiełkiem zegarkowym (**Rys. 76**). Całość mieszano na mieszadle magnetycznym i grzano poniżej temperatury wrzenia ksylenu aż do rozpuszczenia polimeru. Następnie ochłodzono roztwór do 100°C i w tej temperaturze nakładano za pomocą pędzla na paski polipropylenu. Po osuszeniu powierzchni dwa paski polipropylenu pokryte warstwą primera łączono ze sobą dwustronną taśmą klejącą DuploCOLL 56066 i ściskano poprzez umieszczenie w zacisku w czasie 60 sekund. Po tygodniu kondycjonowania próbki rozrywano ręcznie i oceniano ich wytrzymałość.

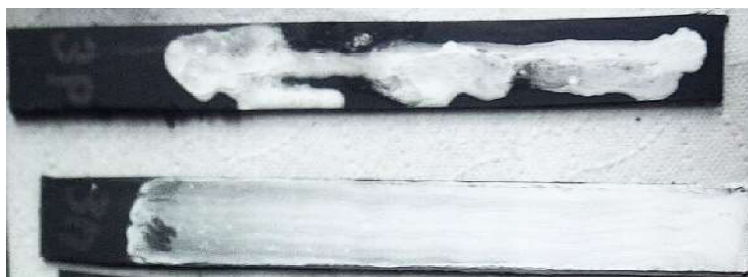


**Rys. 76.** Początkowy sposób przygotowywania primera w zlewce

### 3.2. Pierwsze primery z udziałem PP-g-MAH

W pierwszym teście primery przygotowano z dostępnych komercyjnie próbek polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym: Polybond 3150 o stopniu szczepienia 0,5% i polimer pozyskany z Sigma-Aldrich 8-10%. Ponadto wykorzystano również produkt syntezy ozonowanego PP nr 6 oraz chlorowany polipropylen EO107 CPP o stopniu podstawienia chlorem 29,5%. Próbę zerową wykonano poprzez nałożenie na podłoża ksylenu o temperaturze 100°C.

Przygotowano ksylenowe roztwory i obserwowano ich wygląd oraz zachowanie warstwy po nałożeniu na paski polipropylenu. Podkłady adhezyjne nakładano za pomocą pędzla lub pipety. Przy użyciu pipety powstała warstwa była nierówna i niepowtarzalna (**Rys. 77**). Z tego względu do dalszych testów wybrano nakładanie przy użyciu pędzla.



Rys. 77. Porównanie nakładania primera za pomocą pipety (górną) i pędzla (dół)

Początkowo testy adhezyjne ograniczyły się jedynie do manualnego zrywania i subiektywnej oceny. Jednego dnia przygotowano po dwa powtórzenia złączy klejowych, następnego dnia przygotowano podobny test i wybrano medianę wyników do zestawienia (Tabela 51).

Tabela 51. Obserwacje pierwszych primerów przygotowanych z użyciem komercyjnych próbek PP-g-MAH

Polimer	Stężenie [%]	Obserwacje, wygląd roztworu po ochłodzeniu	Obserwacje, wygląd warstwy primera po nałożeniu	Ocena wytrzymałości złącza (0-10); 0 dla samego rozpuszczalnika
Sigma-Aldrich	1	roztwór prawie przezroczysty, nie żeluje	warstwa primera niewidoczna	4
	1,2	roztwór prawie przezroczysty, nie żeluje	drobne białe wytrącenia	4
	2,4	roztwór lekko mętny, nie żeluje	drobne białe wytrącenia	4
	4,3	roztwór o zwiększonej lepkości	dobrze widoczne białe wytrącenia	2
	15,5	roztwór po niewielkim ochłodzeniu szybko żeluje	jednolita biała warstwa	1
Polybond 3150	1,2	roztwór prawie przezroczysty, nie żeluje	warstwa primera prawie niewidoczna	8
	2,1	ulega żelowaniu po ochłodzeniu	drobne przezroczyste wytrącenia	5
	4,7	żeluje bardzo szybko po ochłodzeniu	przezroczysta warstwa	4
	16,6	od razu tworzy lepki, klejący żel	przezroczysta gruba warstwa	2
Synteza nr 6	1,2	po ochłodzeniu delikatnie żeluje, żel rozpuszcza się po zamieszaniu	drobne białe wytrącenia	6
	2,2	żel o mniejszej lepkości	dobrze widoczne białe wytrącenia	5
Ksylene	0	próba zerowa z samym rozpuszczalnikiem	po zwilżeniu powierzchnia podłoża ciemniejsza	0
EO107 CPP	1,2	klarowny, żółty roztwór	Warstwa niewidoczna	9
	2,4	klarowny, żółty roztwór	Warstwa niewidoczna	4

Pierwsze doświadczenia pokazują, że primery na bazie PP-g-MAH zwiększają przyczepność polipropylenu i mogą być konkurencyjne względem chlorowanych poliolefin (EO107 CPP). Największą wytrzymałość złącz klejowych uzyskano dla stężenia 1,2% Polybond 3150.

Przy niskich stężeniach substancji aktywnej roztwór staje się bardziej przezroczysty, nie żeluje, nakładana warstwa primera jest mniej widoczna. Można zauważyć również wzrost wytrzymałości złącz adhezyjnych wraz ze zmniejszeniem stężenia roztworu, począwszy od 5% wag.

Można zauważyć wyższe rezultaty adhezyjne dla primerów na bazie PP-g-MAH o mniejszym stopniu szczipienia (Polybond 3150). Zauważono również, że primery są znacznie mniej skuteczne, jeśli nakładane są po ochłodzeniu.

### 3.3. Rozpuszczalność PP-g-MAH w różnych rozpuszczalnikach

W kolejnych badaniach sprawdzano jaki rozpuszczalnik poza ksylenem mógłby rozpuścić Polybond 3150. 0,5 grama polimeru próbowano rozpuścić we wrzącym rozpuszczalniku w ciągu 15 min. Po tym czasie rozpuszczalnik odfiltrowano a pozostałość nierozpuszczonego polimeru osuszono, zważono a wynik zapisano w tabeli (**Tabela 52**).

Stopień rozpuszczenia wyznaczono używając poniższego wzoru.

$$\text{Stopień rozpuszczenia (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (21)$$

Oznaczenie:

$W_0$  – masa polipropylenu wzięta do rozpuszczania [g]

$W_1$  – masa polipropylenu po rozpuszczaniu i wysuszeniu [g]

**Tabela 52.** Rozpuszczalność komercyjnego polipropylenu szczipionego bezwodnikiem maleinowym w 0,5% wag. w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik	Masa przed rozpuszczaniem [g]	Masa pozostała po rozpuszczaniu [g]	Stopień rozpuszczenia [%]
Toluen	0,4963	0,0427	91,40
Tetrahydrofuran	0,4994	0,4990	0,08
1-butanol	0,4957	0,4352	12,20
Cykloheksanol	0,5025	0,4458	11,28
Tetrachloroetan	0,4944	0,0422	91,46
Chloroform	0,4938	0,4935	0,06



Z badań wynika, że niewiele rozpuszczalników może wniknąć w zwartą strukturę krystaliczną modyfikowanego polipropylenu. Wśród tych rozpuszczalników są węglowodory aromatyczne oraz alifatyczne węglowodory chlorowane. Jednakże również te rozpuszczalniki wymagają długiego czasu mieszania w temperaturze wrzenia, aby całkowicie rozpuścić PP-g-MAH. W przypadku toluenu roztwór po rozpuszczeniu polimeru żelował szybko po ochłodzeniu.

### 3.4. Primery PP-g-MAH o niższym stężeniu (0,5-2%)

Po pierwszym doświadczeniu wiadomo było, że primery PP-g-MAH mogą być skuteczne w zwiększaniu przyczepności polipropylenu. Ponadto pokazano, że efekt ich działania rośnie wraz z malejącym stężeniem roztworu. Z tego powodu w drugim doświadczeniu sprawdzano efektywność primerów o niższym zakresie stężeń oraz porównano użycie toluenu lub ksylenu jako rozpuszczalników.

**Tabela 53.** Wpływ niższego stężenia PP-g-MAH na zachowanie roztworu i właściwości adhezyjne względem PP

Polimer	Stężenie [%]	Obserwacje, wygląd roztworu po ochłodzeniu	Obserwacje, wygląd warstwy primeru po nałożeniu	Ocena wytrzymałości złącza (0-10); 0 dla samego rozpuszczalnika
Sigma-Aldrich	0,5 / ksylen	roztwór nie żeluje, przezroczysty	warstwa primeru niewidoczna	5
	1,9 / toluen	polimer trudny do rozpuszczenia, roztwór mętny, lekko żelowany, łatwo się rozprowadza	drobne białe wytrącenia	0
Polybond 3150	0,5 / ksylen	roztwór przejrzysty, nie żeluje	pojedyncze białe wytrącenia	6
	0,5 / toluen	roztwór nie żeluje, lekko mętny	pojedyncze białe wytrącenia	4
	1,3 / ksylen	roztwór nie żeluje, prawie przejrzysty	przezroczysta warstwa	10
	2,0 / toluen	roztwór nie żeluje, mętny	biała warstwa	3

W poprzednich badaniach najwyższą wytrzymałość złącz uzyskano przy stężeniu roztworu 1,3% Polybond3150. W tych badaniach ponownie to stężenie okazało się najskuteczniejsze a obniżenie ilości substancji aktywnej w roztworze do 0,5% powodowało zmniejszenie właściwości adhezyjnych złącza. Jednakże w celu dokładniejszego określenia jak niskie stężenie będzie najbardziej odpowiednie, potrzebne są badania z użyciem maszyny wytrzymałościowej.

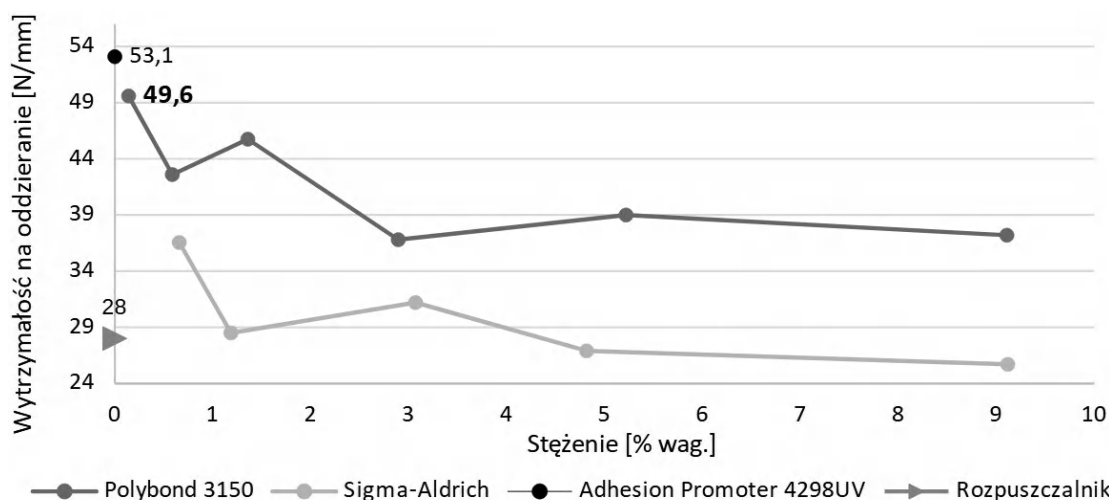
Z obserwacji wynika również, że toluen jest bardziej lotnym rozpuszczalnikiem niż ksylen i z tego względu lepiej nadaje się do przygotowywania primerów. Jednakże rozpuszczanie polimeru za pomocą toluenu jest trudniejsze niż przy użyciu ksylenu. W przypadku Sigma-Aldrich o stężeniu 1,9% nie udało się rozpuścić całego polimeru w toluenie. Z powodu mniejszej rozpuszczalności toluenu, do kolejnych badań jako rozpuszczalnik wybierano ksylen.

Warstwa primera nałożona z roztworów o najmniejszym badanym stężeniu nadal zawierała pojedyncze białe wytrącenia. Oznacza to, że stężenie roztworów prawdopodobnie jest nadal zbyt duże.

### **3.5. Wpływ stężenia PP-g-MAH na wytrzymałość połączeń klejowych**

Dzięki uprzejmości firmy Selenia FM S.A. możliwe było przeprowadzenie pierwszych pomiarów siły oddzierającej złącz klejowych na maszynie wytrzymałościowej (Instron, Niemcy). W tym doświadczeniu powtórzono badania wykonane w poprzednich dwóch manualnych testach wytrzymałościowych. W kolejnym roku doktoratu, w celu weryfikacji wyników badań i przygotowań do artykułu naukowego powtórzono badanie z uwzględnieniem polimerów z serii Bondyram (**Tabela 16**).

Kopolimery Polybond 3150 i Sigma-Aldrich o stopniu szczeplenia bezwodnikiem maleinowym kolejno 0,5% i 8-10% przygotowano w ksylenie w następujących stężeniach: 0,15; 0,5; 1,5; 3; 5; 10%. Gorące (100°C) roztwory nakładano na paski polipropylenu i po odparowaniu rozpuszczalnika łączono pokryte primerem podłoża z taśmą klejącą DuploCOLL 56066. Dla testów zastosowano standardowe warunki łączenia za pomocą prasy hydraulicznej (**Rys. 35**). Po odpowiednim czasie kondycjonowania wykonano testy wytrzymałościowe a wyniki przedstawiono na wykresie (**Rys 78**).



**Rys. 78.** Zależność stężenia roztworu primera od wytrzymałości na oddzieranie w badaniu 1

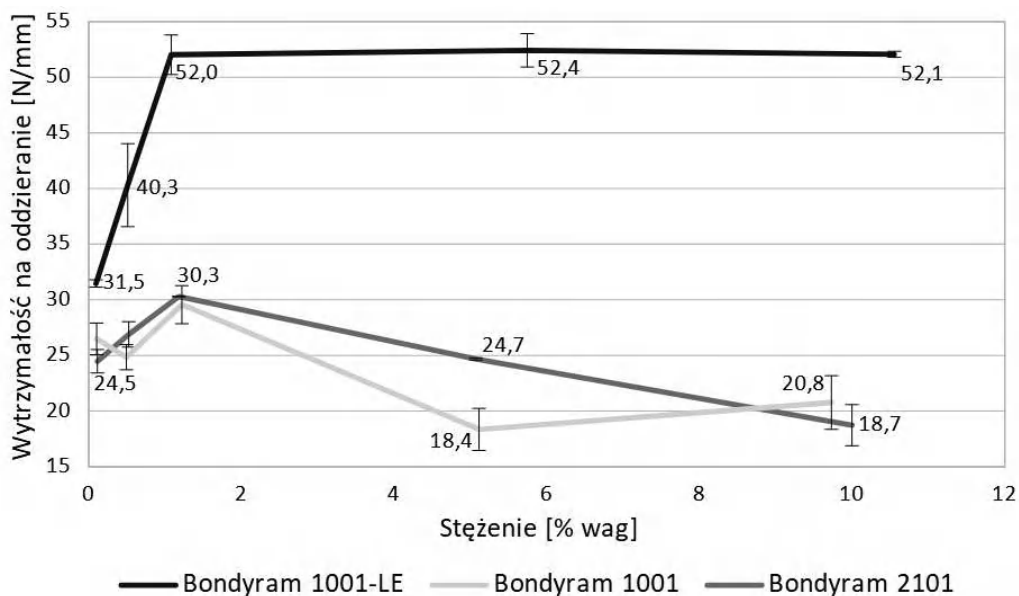
Wyniki zrywania pokrywają się z manualnymi testami wykonywanymi w poprzednich badaniach. Tak jak wykazano w poprzednich, manualnych badaniach, spośród dwóch badanych polimerów ten o mniejszym stopniu szczerpienia (Polybond 3150 0,5% wag.) powodował większy wzrost adhezji polipropylenu.

Przy niskich stężeniach primera zauważono znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych utworzonych przy ich pomocy złącz klejowych. Widoczny jest on dla obu wybranych polimerów bazowych, szczególnie od stężenia 1,5% i osiągnął maksimum przy 0,15% wag. Jednocześnie przy niskim stężeniu roztwory podkładów adhezyjnych były prawie klarowne a po nałożeniu na podłoże, na warstwie primera zaobserwowano tylko pojedyncze wytrącenia. Można zauważyć prawie dwukrotny wzrost adhezji względem zastosowania samego rozpuszczalnika oraz porównywalny wynik do uzyskanego przy użyciu komercyjnego primera. Oznacza to, że primery bazujące na PP-g-MAH mogą skutecznie konkurować z najlepszymi podkładami adhezyjnymi.

Podkłady komercyjne wykorzystują chlorowane poliolefiny, najczęściej chlorowany polipropylen. Stężenie tej substancji w roztworze podkładu klejącego jest zwykle wysokie i waha się od 3 do 20%, a wytrzymałość na odrywanie spoin powstałych po nałożeniu podkładu wzrasta proporcjonalnie do stężenia chlorowanego polipropylenu [4]. Z tego względu wymagane stężenie 0,15% stanowi duże obniżenie kosztów całej kompozycji, pozwalając na zwiększenie zawartości innych składników mieszaniny.

Po pierwszych testach, które udowodniły skuteczność primerów bazujących na PP-g-MAH w zwiększaniu przyczepności polipropylenu, postanowiono powtórzyć badania, które posłużyły do przygotowania artykułu naukowego [282]. W drugim doświadczeniu użyto

ksylenowe roztwory polimerów z serii Bondyram (Tabela 16) o rosnących stężeniach: 0,1; 0,5; 1,0; 5 i 10%. Pozostałe parametry przygotowania złącz, takie jak temperatura nakładania podkładu, czas i siła docisku, utrzymywane były zgodnie z warunkami standardowymi (**Rys. 35**). Uzyskane wyniki wytrzymałościowe przedstawiono na **rysunku 79**.

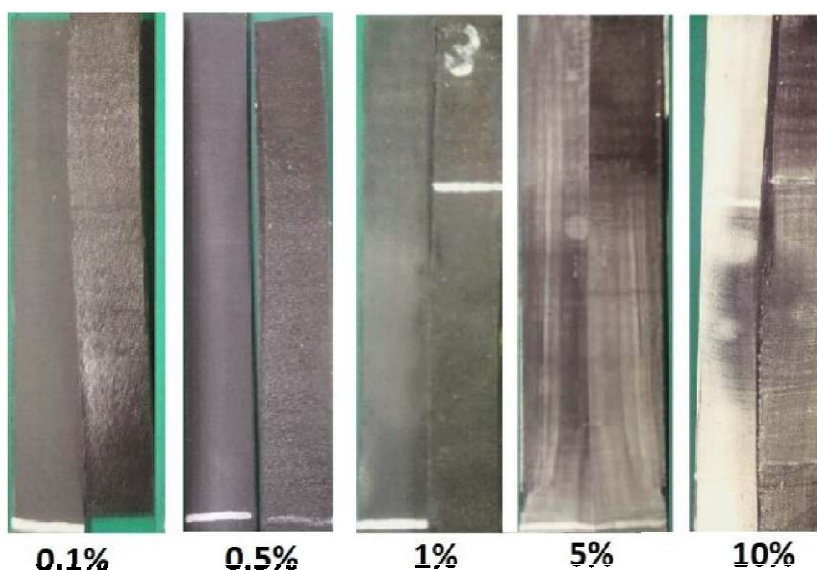


**Rys. 79.** Wpływ stężenia roztworu primera na wytrzymałość na oddzieranie w zależności od użytego polimeru bazowego

W drugim badaniu maksymalną wytrzymałość na odrywanie osiągnięto przy stężeniu 1,0% (średnio 37,29 N/mm). Przy stężeniu 0,5% wytrzymałość próbek była również wysoka i wynosiła średnio 30,68 N/mm dla wszystkich polimerów. W tym stężeniu roztwory podkładów adhezyjnych były prawie przezroczyste. Natomiast po przekroczeniu stężenia 0,5% zaobserwowano wzrost zmętnienia wszystkich roztworów. Powyżej 5% wszystkie roztwory ksyłenu zaczęły żelować po obniżeniu temperatury podkładu poniżej 130°C. W przypadku Bondyramu 1001-LE, przy najniższym stopniu szczepienia, pomimo żelowania podkładu, wytrzymałość na odrywanie utrzymywała się nadal na poziomie wytrzymałości kohezyjnej taśmy klejącej. W przypadku pozostałych polimerów w stężeniu powyżej 5% wytrzymałość złączy drastycznie spadła.

Roztwory zawierające mniej niż 1% PP-g-MAH po nałożeniu dawały przezroczystą warstwę bez wytrąceń. Jednakże powyżej tego stężenia podkład adhezyjny był widoczny w postaci białej warstwy (**Rys. 80**). Ponadto po próbach odrywania biała warstwa

pozostawała na podłożu a nie na taśmie klejącej. Oznacza to, że pomiędzy warstwą primera a taśmą klejącą nie ma wystarczającej przyczepności.



**Rys. 80.** Zmiana wyglądu próbek z nałożoną warstwą primera wraz ze wzrostem stężenia roztworu podkładu adhezyjnego

Silne zarodkowanie primera spowodowane jest obecnością bezwodnika maleinowego w strukturze polipropylenu, który obniża temperaturę mięknięcia polimeru, a tym samym zwiększa podatność na ponowne zarodkowanie [4]. Powszechnie wiadomo, że przyczepność klejów i podkładów adhezyjnych zależy w dużej mierze od lepkości, której wzrost ogranicza dyfuzję łańcuchów polimerowych i tworzenie się interfazy w podłożu [248]. Wzrost lepkości powoduje również nałożenie grubszej i mniej równej warstwy.

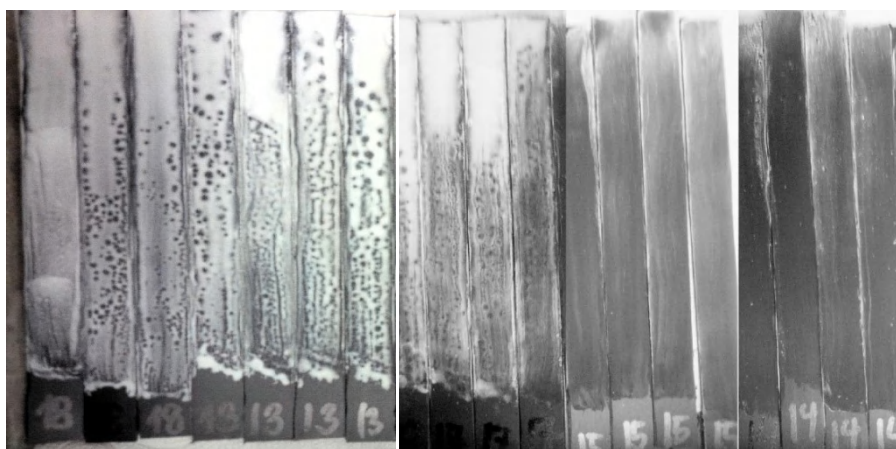
### **3.6. Zmniejszenie efektu występowania białej warstwy po naniesieniu primera**

Niezależnie od stężenia modyfikowanego polipropylenu w roztworze ksyłenu, w poprzednich badaniach zawsze występował efekt białych wytrąceń pojawiających się po naniesieniu primera i odparowaniu rozpuszczalnika.

Powyżej stężenia 1% wag. substancji aktywnej można było zauważyć, że primer tworzy białą warstwę o coraz większej intensywności. W zastosowaniu praktycznym warstwa primera nie powinna być widoczna gołym okiem. Możliwe jest jedynie celowe zabarwienie np. przy użyciu pigmentu lub barwnika UV.

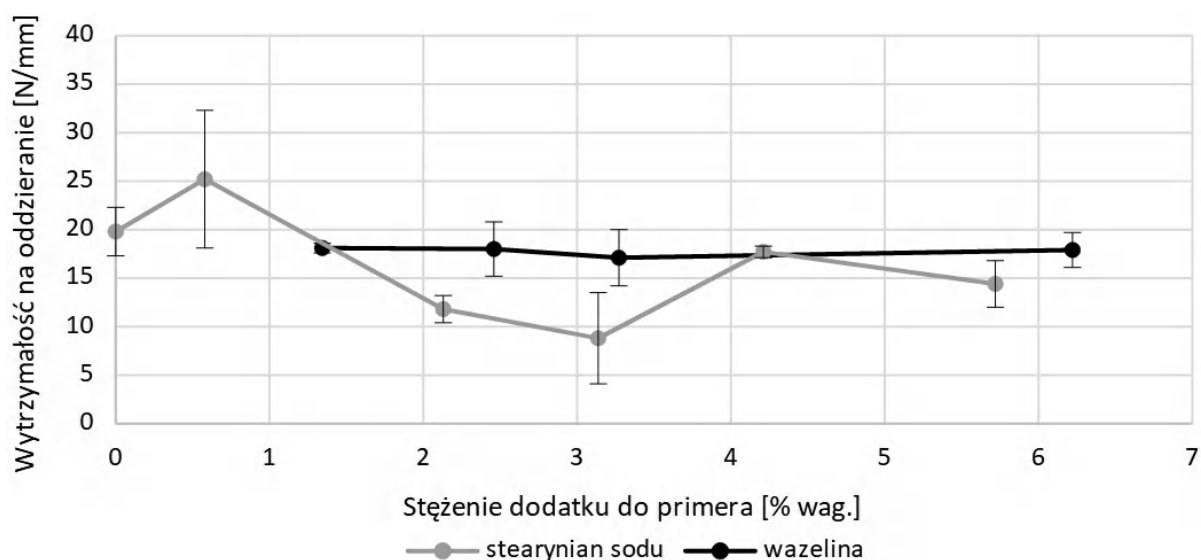
W różnym okresie doktoratu przygotowano dwa eksperymenty, które przypuszczalnie mogą prowadzić do zmniejszenia występowania białej warstwy po nałożeniu primera PP-g-MAH.

W pierwszym doświadczeniu do przygotowano 5% wag. ksylenowe roztwory polipropylenu szczepionego 8-10% bezwodnikiem maleinowym (Sigma-Aldrich), do których dodawano wzrastającą ilość surfaktantów: 1, 2, 4, 5% wag. (wazelina) lub 0,5; 2; 3; 4; 5 % wag. (stearynian sodu). Oprócz wymienionych zmiennych zachowano standardowe warunki przygotowania złączeń klejowych (**Rys. 35**). Obserwowano wpływ dodatku stearynianu sodu (**Rys. 81**) i wazeliny na efekt występowania białej warstwy.



**Rys. 81.** Efekt zanikania białej warstwy wraz z wzrostem stężenia stearynianu sodu kolejno o stężeniach 0,5 (próbka oznaczona 18), 2 (13); 3 (17); 4 (15); 5% wag.

Badania wytrzymałościowe wykonano przy 3 powtórzeniach dla każdej charakterystyki, co umożliwiło pierwszą obróbkę statystyczną. Wyniki zestawiono na **Rys. 82**.



**Rys. 82.** Wpływ dodatku stearynianu sodu lub wazeliny w primerze na wytrzymałość na oddzieranie połączeń klejowych

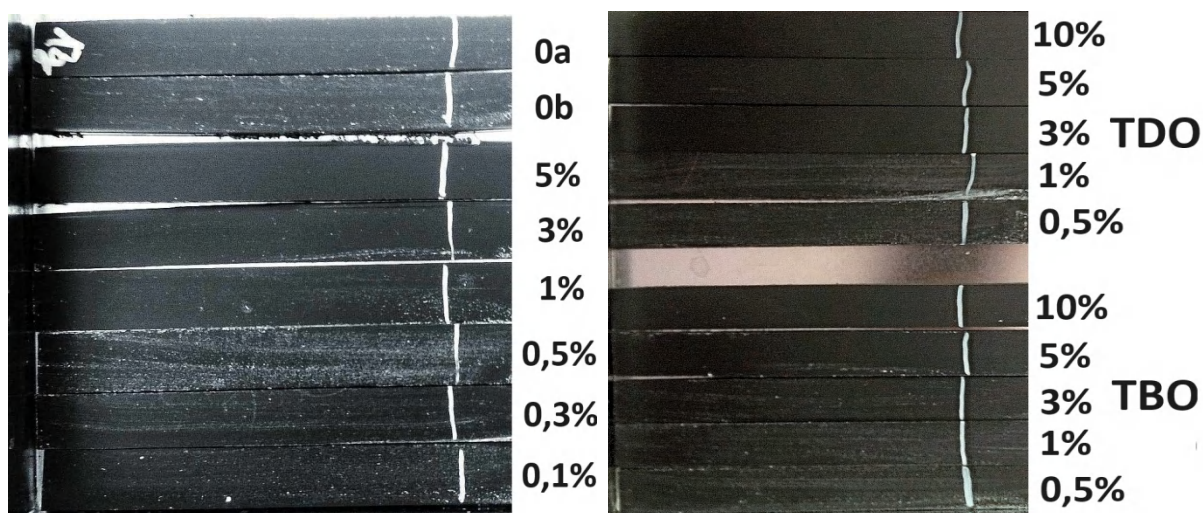
Zarówno dla wazeliny, jak i stearynianu sodu zaobserwowano zanik występowania efektu białej warstwy po przekroczeniu 4% wag. dodatku każdego składnika. Oznacza to, że substancje te dobrze mieszają się z polimerem i są w stanie odseparować łańcuchy polimerowe, które wówczas krystalizują dużo wolniej.

Jednocześnie dodatek 4% wag. stearynianu sodu powoduje spadek wytrzymałości na oddzieranie próbek o 10%, podczas gdy w przypadku wazeliny niezależnie od ilości dodanego składnika, właściwości adhezyjne primerów nie uległy zmianie. Zatem w celu modyfikacji występowania efektu białej warstwy po naniesieniu primeru należy użyć wazeliny.

W drugim eksperymencie jako bazę primeru przygotowano roztwory ksylenowe 0,15% wag. Polybond 3150 z żywicą pomocniczą UraflexEU86X 2,5% wag. Do składu primeru dodawano jedną z trzech substancji: samodzielnie przygotowane surfaktanty, tereftalan bis(2-etyloheksylu) (TDO) o stężeniu 83,60%, tereftalan dibutyli (TBO) o stężeniu 82,29% oraz surfaktant komercyjnego pochodzenia zawierający 70% sulfobursztynianu sodu Aerosol OT-70PG.

Plastyfikatory TDO i TBO dodawano w stężeniu kolejno 0,5; 1; 3; 5; 10% a surfaktant 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3; 5%. Ponadto przygotowano dwie próbki zerowe bez dodatkowych substancji: 0a z użyciem Polybond3150 i 0b z wykorzystaniem Epolene E-43P (**Tabela 16**). Roztwory nanoszono w temperaturze pokojowej, zachowując standardowe warunki badania dla pozostałych parametrów (**Rys. 35**). Każdą charakterystykę badano przy pięciu

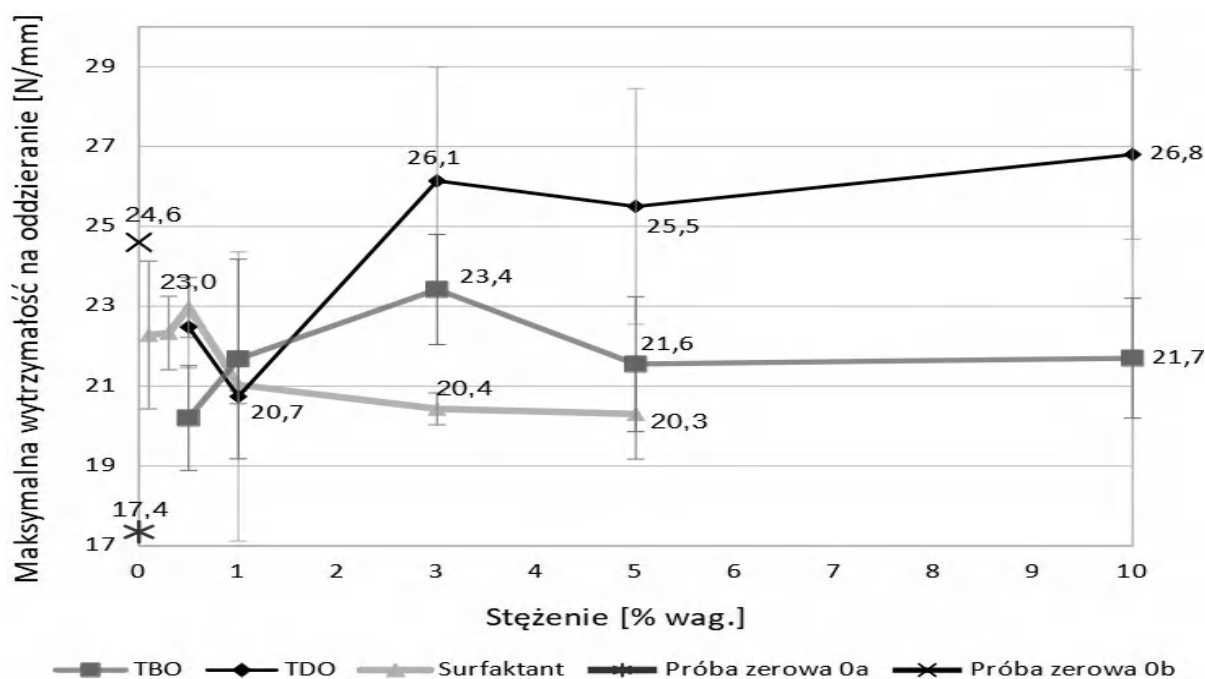
powtórzeniach. Wyniki badań wytrzymałościowych zebrano w formie wykresu na **Rysunku 84**, natomiast wygląd próbek przy wzrastającej ilości substancji dodatkowych pokazano na **Rysunku 83**.



**Rys. 83.** Wygląd warstwy primera po nałożeniu na powierzchnię polipropylenu. Po lewej z dodatkiem surfaktantu Aerosol OT-70PG, po prawej z dodatkiem plastyfikatorów tereftalan(2-etyloheksylu) (TDO) lub tereftalan dibutyli (TBO)

Dla wszystkich użytych substancji można zauważyć zmianę wyglądu warstwy primera wraz ze wzrostem ich stężenia w primerze. W przypadku surfaktantu oraz TBO zanik występowania białej warstwy był widoczny dopiero przy dodaniu 5% wag. Z kolei dla TDO całkowicie przejrzystą warstwę uzyskano już przy dodaniu 3% wag.





**Rys. 84.** Wpływ substancji dodatkowych na wytrzymałość złączy klejowych z udziałem primera PP-g-MAH; 0a - Polybond3150; 0b - Epolene E-43P

W stosunku do próby zerowej (0a) bez udziału substancji dodatkowych wzrost przyczepności taśmy klejącej uzyskano dla wszystkich badanych substancji. Jednakże najwyższy wzrost wytrzymałości połączeń klejowych został osiągnięty dla roztworów primera z dodatkiem tereftalanu bis(2-etyloheksylu). TBO to popularny plastyfikator stosowany powszechnie przy kalandrowaniu poli(chlorku winylu), który poza zmiękczeniem polimeru, promuje również dyfuzję składników.

### 3.7. Porównanie komercyjnych funkcjonalizowanych poliolefin

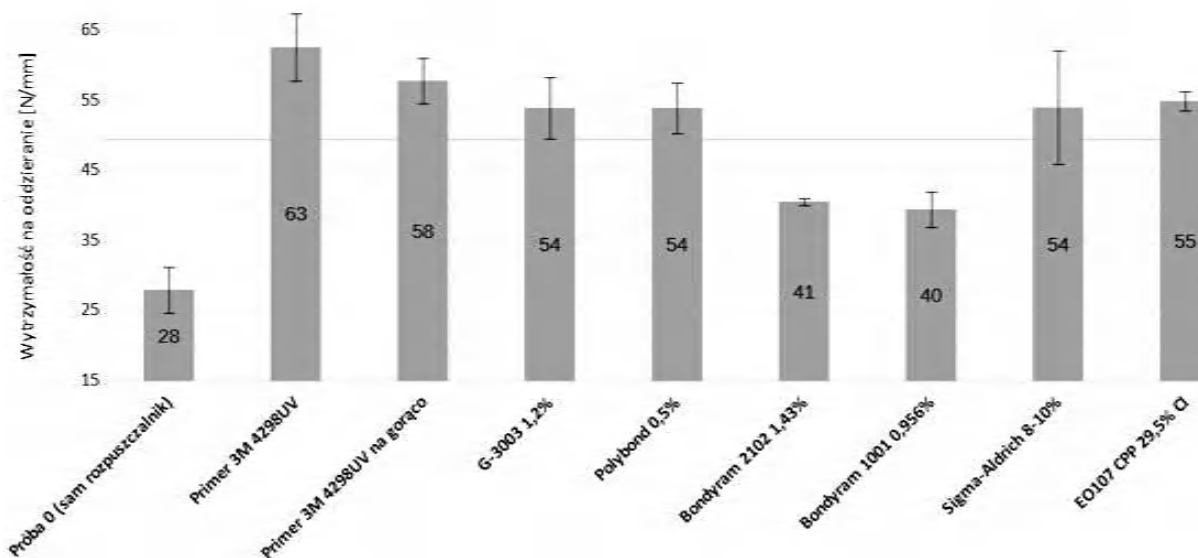
W czasie doktoratu pozyskiwano kolejne próbki komercyjnych funkcjonalizowanych poliolefin, pochodzące od różnych dostawców (**Tabela 16**). Badanie porównawcze użycia tych substancji wykonano dwukrotnie.

Do pierwszego doświadczenia pozyskano 5 polimerów szczepionych w różnym stopniu bezwodnikiem maleinowym (**Tabela 54**). Ponadto do porównania wzięto również podkład adhezyjny Adhesion Promoter 4298UV (nakładany na zimno i na gorąco) oraz chlorowany polipropylen EO107 CPP o stopniu podstawienia chlorem 29,5% (roztwór 0,15% wag.) oraz próbę zerową w postaci gorącego rozpuszczalnika.

**Tabela 54.** Polimery od różnych dostawców i stopniu szczyenia bezwodnikiem maleinowym

Polimer	Stopień szczyenia	Dostawca
G-3003	1,20	Westlake Chemical Corporation, Niemcy
Polybond 3150	0,50	Crompton Co., Polska
Bondyram 2102	1,43	Polyram Group, Izrael
Bondyram 1001	1,00	
Sigma-Aldrich	8-10	Sigma-Aldrich, Belgia

Z pozyskanych PP-g-MAH sporządzono roztwory ksyleneowe o stężeniu 0,15%. Pozostałe parametry badania zastosowano według warunków standardowych (**Rys. 35**). Dla każdej charakterystyki wykonano 3 powtórzenia a wyniki badań przedstawiono na **Rysunku 85**.



**Rys. 85.** Wytrzymałość na oddzielenie złączy klejowych z primerem zawierającym PP-g-MAH od różnych dostawców

Przeprowadzone badania pokazują rozbieżność w wytrzymałości próbek PP-g-MAH pozyskanych od różnych dostawców. Dla większości złączy klejowych utworzonych przy udziale polipropylenów szczyenych bezwodnikiem maleinowym uzyskano wysoką wytrzymałość na oddzielenie, oznaczającą pełne zniszczenie kohezyjne taśmy klejącej (**Tabela 18**). Jednocześnie pomimo zbliżonego stopnia modyfikacji np. G-3003 (1,2%) i Bondyram 2101 (1,43%), wytrzymałość utworzonych przy ich pomocy próbek znacznie się

różni. Oznacza to, że różnią się one czymś innym co powoduje zmianę wytrzymałości próbek. W rozdziałach 4.6 i 5.6 pokazano, że znaczne zmniejszenie właściwości adhezyjnych powoduje hydroliza grup bursztynowych.

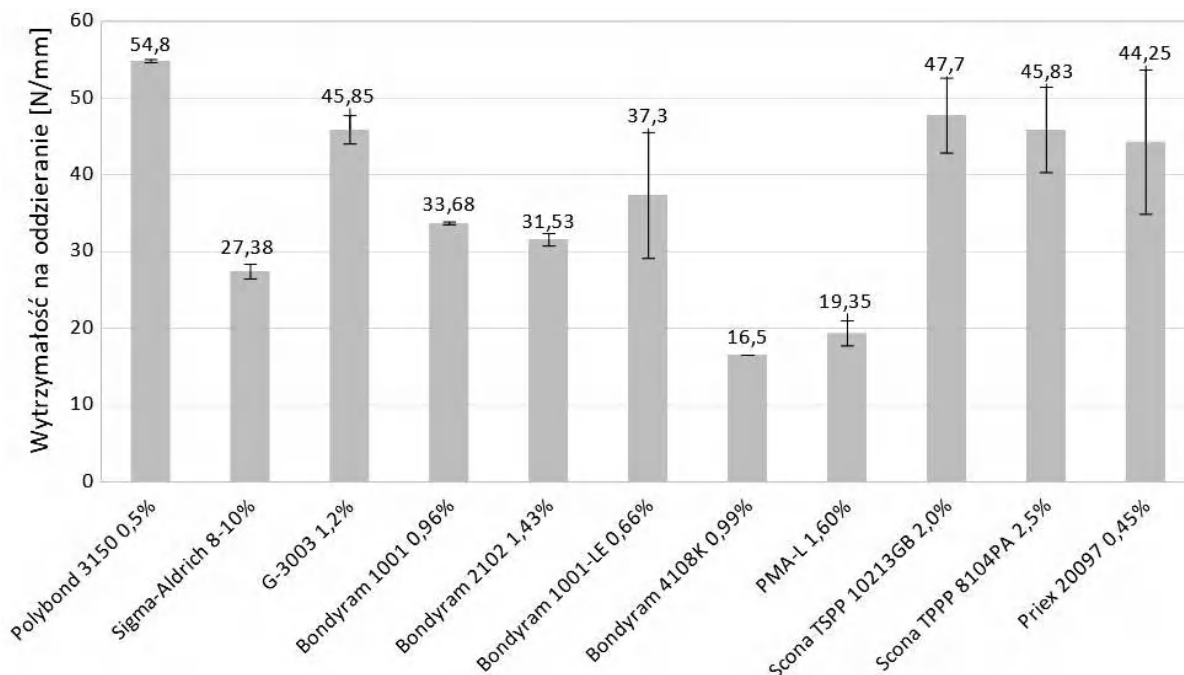
W drugim badaniu porównano 11 polimerów od różnych dostawców (**Tabela 55**).

**Tabela 55.** Funkcjonalizowane poliolefiny od różnych dostawców

Polimer	Rodzaj polimeru	Stopień szczeplenia	Dostawca
Polybond 3150	PP-g-MAH	0,50	Crompton Co., Polska
Sigma-Aldrich	PP-g-MAH	8-10	Sigma-Aldrich, Belgia
G-3003	PP-g-MAH	1,20	Westlake Chemical Corporation, Niemcy
Bondyram 1001	PP-g-MAH	1,00	Polyram Group, Izrael
Bondyram 2102	PP-g-MAH	1,43	
Bondyram 1001LE	PP-g-MAH	0,66	
Bondyram 4108K	LLDPE-g-MAH	0,99	
PMA-L	PP-g-MAH	1,60	Toyobo, Japonia
Scona TSPP 10213GB	PP-g-MAH	2,00	BYK, Niemcy
Scona TPPP 8104PA	PP-g-GMA	2,50	
Priex 20097	PP-g-MAH	0,45	Solvay, Francja

W przemyśle największe zastosowanie znalazł polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym, jednak wśród zebranych kopolimerów uzyskano również liniowy polietylenszczepiony bezwodnikiem malinowym (Bondyram 4108K) oraz polipropylen modyfikowany metakrylanem glicydylu (Scona TPPP 8104PA).

Z zebranych materiałów wykonano primery o stężeniu 0,2% wag. substancji bazowej w ksylenie. Dla pozostałych parametrów zastosowano warunki standardowe przygotowywania połączeń klejowych (**Rys. 35**). Dla każdej charakterystyki wykonano 2 powtórzenia, a wyniki badań wytrzymałościowych przedstawiono na **Rysunku 86**.



**Rys. 86.** Wytrzymałość na oddzieranie złączy klejowych z primerem zawierającym funkcjonalizowane poliolefiny od różnych dostawców

W tym teście najwyższy wynik został osiągnięty ponownie dla Polybond 3150, natomiast dla sprawdzanych wcześniej kopolimerów uzyskano niższe rezultaty. Kopolimery z serii Bondyram również w tym porównaniu okazały się mniej skuteczne.

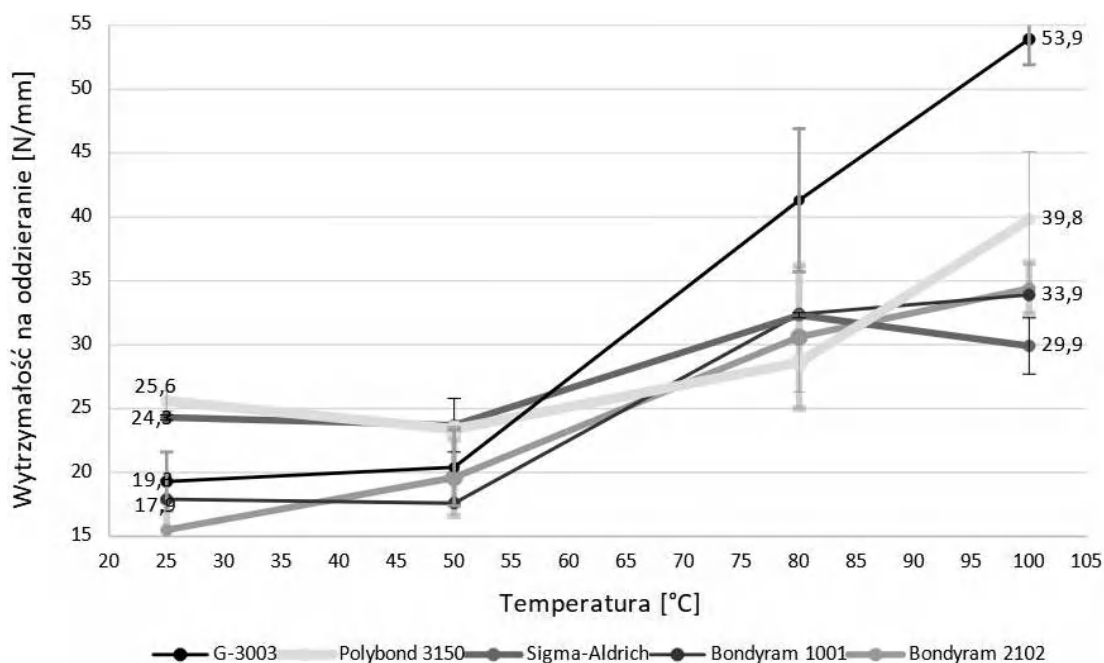
Wyniki badań wskazują, że dla funkcjonalizowanych poliolefin pochodzenia komercyjnego istnieje podobny trend jak w przypadku polimerów uzyskanych na drodze modyfikacji chemicznej w laboratorium. Przyczepność rośnie, jeśli polipropylen funkcjonalizowany jest w niewielkim stopniu (Polybond 3150 0,5%, Priex20097 0,45%) oraz w przypadku modyfikacji polipropylenu metakrylanem glicydyli (Scona TPPP 8104PA).

### 3.8. Temperatura primerów podczas nakładania

W początkowych próbach primerów zauważono, że roztwory PP-g-MAH są bardzo skuteczne, jeżeli stosuje się je na gorąco. W tym doświadczeniu sprawdzono jaka temperatura nakładania primera jest najbardziej odpowiednia oraz przy jakiej temperaturze rozpoczyna się wzrost przyczepności. W celu potwierdzenia zależności próby przeprowadzono dwukrotnie, w różnych latach doktoratu.

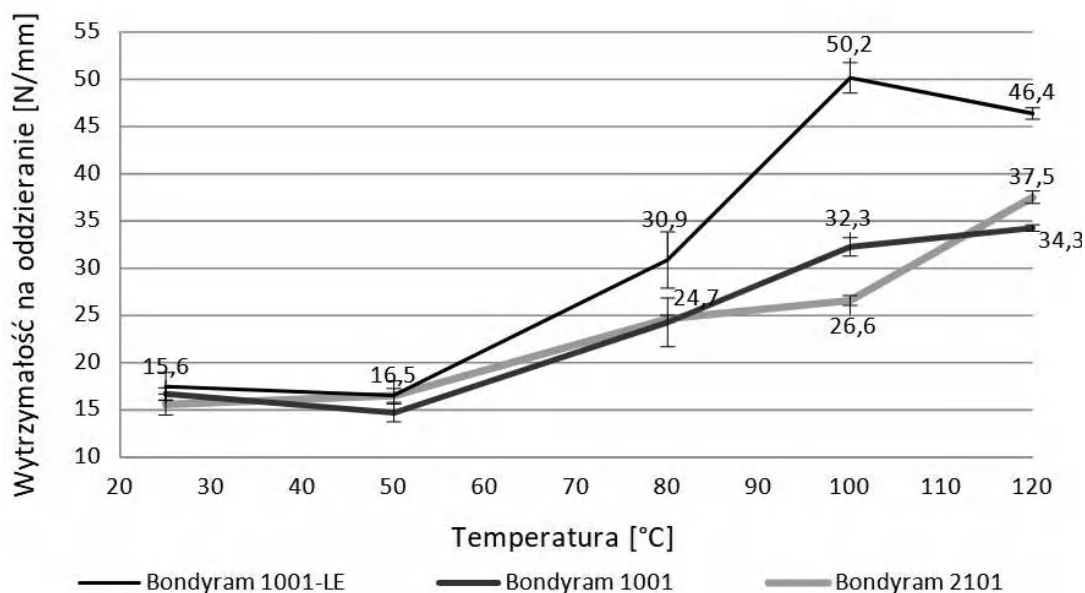
Primer (0,5% ksylenowy roztwór polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym z Tabeli 16) nałożono w różnych temperaturach: 120, 100, 80, 50 i 25°C. Pozostałe parametry zachowano zgodnie z standardem przeprowadzanych badań

wytrzymałościowych, które przedstawiono na **Rysunku 35**. Uzyskane wyniki wytrzymałościowe przedstawiono w formie wykresu na **Rysunku 87** (pierwsze badanie) i **Rysunku 88** (drugie badanie).



**Rys. 87.** Zmiana wytrzymałości złączy klejowych przy nakładaniu roztworów primera o różnych temperaturach – badanie nr 1

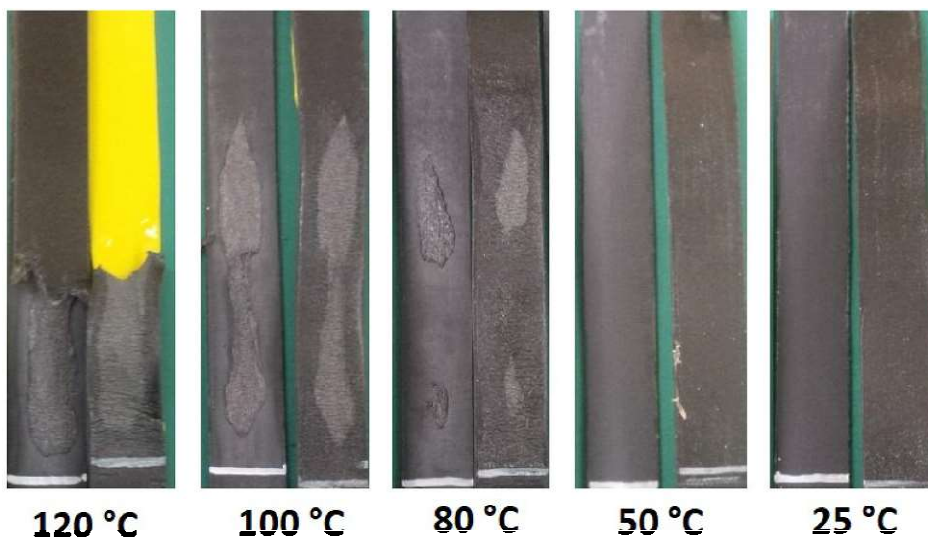
W pierwszym eksperymencie można zauważyć znaczący wzrost wytrzymałości przy maksymalnej sprawdzanej temperaturze nakładania primera (100°C). Jednakże wytrzymałość kohezyjna złącza została osiągnięta jedynie dla próbki G-3003. Dla pozostałych trzech polipropylenów szczepionych bezwodnikiem maleinowym uzyskano znacznie mniejsze rezultaty. Wzrost wytrzymałości złączy następuje dopiero przy zastosowaniu roztworu primera o temperaturze 80°C. Warto zauważyć również, że roztwory primerów, dla których uzyskano niższe wyniki wytrzymałościowe przy nakładaniu na gorąco, wykazywały relatywnie wysoką wytrzymałość przy powlekanii roztworem o temperaturze pokojowej.



**Rys. 88.** Zmiana wytrzymałości złączy klejowych przy nakładaniu roztworów primera o różnych temperaturach – badanie nr 2

W drugim teście, którego rezultaty zostały umieszczone w publikacji [282], wykonano podobne testy jak za pierwszym razem. Do porównania wzięto serię polimerów Bondyram o wzrastającym stopniu szczepienia: Bondyram 1001-L 0,66%; Bondyram 1001 1,00%; Bondyram 2101 1,43%.

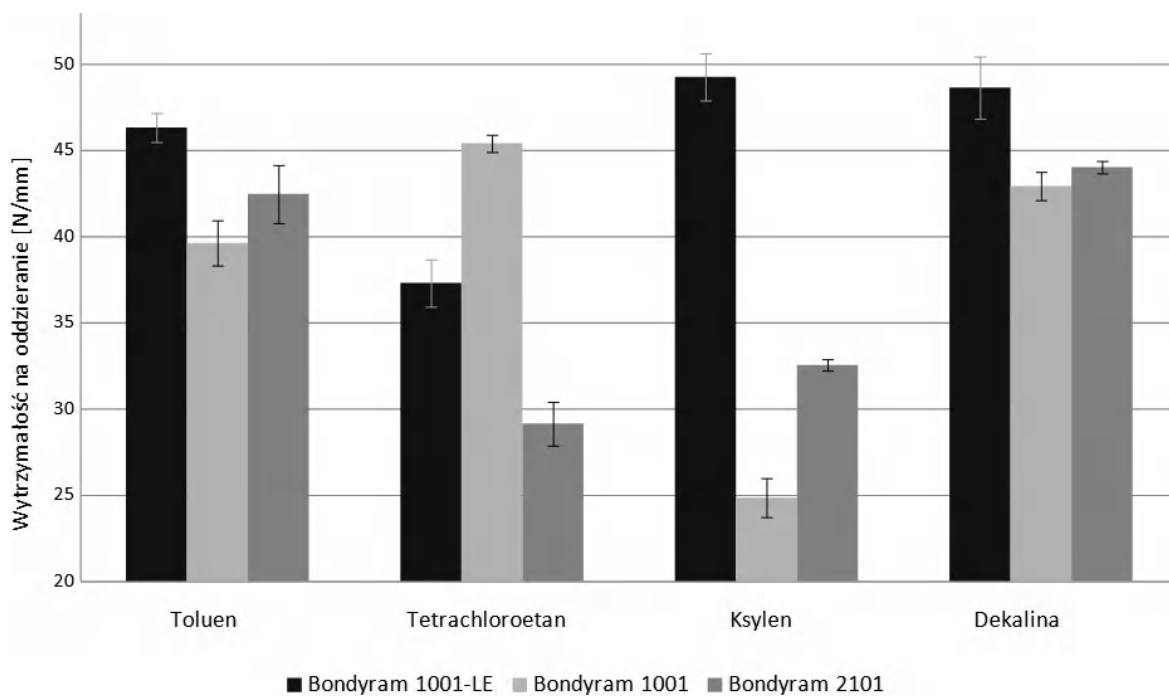
Podobną tendencję zaobserwowano dla wszystkich badanych polimerów: przy niskich temperaturach nanoszenia podkładu sięgających 50°C wytrzymałość na odrywanie jest stała i pozostaje bardzo niska. Wzrost wytrzymałości jest widoczny, gdy roztwór staje się bardziej płynny w temperaturze 80°C (średnio 26,6 N). Trwałość złącza powyżej 80°C wzrasta proporcjonalnie do temperatury do wartości maksymalnej przy najwyższej badanej temperaturze nakładania primera wynoszącej 120 °C (średnio 39,39 N). Efekt zwiększonej wytrzymałości próbek widoczny był w postaci większych obszarów taśmy klejącej pozostałej na podłożach PP po kolejnych badaniach (**Rys. 89**). W niskim zakresie temperatur stosowania podkładu poniżej 50 °C podkład miał postać żelu, który wraz ze wzrostem temperatury zmieniał swoją konsystencję i lepkość na płynną.



**Rys. 89.** Zmiana wyglądu próbek wraz ze wzrostem temperatury nakładania podkładu adhezyjnego (Bondyram 1001-LE). Prawa strona każdego obrazu to podłoże polipropylenowe, a lewa strona to odklejona taśma klejąca

### **3.9. Rodzaj rozpuszczalnika**

Przygotowano podkłady zawierające 0,5% PP-g-MAH (Bondyram 1001-LE; Bondyram 2101; Bondyram 1001) Wszystkie polimery rozpuszczono w odpowiednich rozpuszczalnikach. Do rozpuszczenia polimeru użyto następujących rozpuszczalników: ksylenu, toluenu, tetrachloroetanu lub dekaliny. Inne parametry, takie jak temperatura nakładania primera, czas i siła docisku, podano na **Rysunku 35**. Uzyskane wyniki badań wytrzymałościowych przedstawiono na **Rysunku 90**.



**Rys. 90.** Wpływ różnych rozpuszczalników używanych w primerze na wytrzymałość na oddzieranie

Wartości wytrzymałości na odrywanie uśredniono dla każdego rozpuszczalnika i otrzymano średnią skuteczność każdego rozpuszczalnika w primerze: dekalina (45,19 N/mm) > toluen (42,79 N/mm) > ksylen (35,54 N/mm) > tetrachloroetan (37,27 N/mm).

Ze względu na wysoką temperaturę wrzenia i podobną budowę chemiczną, dekalina łatwo rozpuszcza podłoże polipropylenowe. Dekalina to nasycony węglowodór składający się z dwóch skondensowanych pierścieni cykloheksanu, które występują w postaci dwóch izomerów, *trans*- i *cis*-dekaliny. W przeciwieństwie do *trans*-dekaliny, która ma sztywną strukturę, *cis*-dekalina jest elastyczna i występuje w postaci dwóch konformerów. Handlowa dekalina jest mieszaniną izomerów *trans* i *cis* w proporcjach 60:40. Struktura węglowodorowa pozwala na geometryczne dopasowanie i wnikanie nawet w gęsto upakowane łańcuchy polimerowe podłoża polipropylenowego. Primer otrzymany z modyfikowanego polipropylenu łatwo przenika przez spęcznioną powierzchnię. Jednakże dekalina odparowuje powoli po nałożeniu. Pomimo dobrych właściwości adhezyjnych, w przemyśle istotny jest czas trwania każdego procesu, dlatego dekalina o dużej temperaturze wrzenia stanowiłaby duże utrudnienie.



W przeciwieństwie do dekaliny, ksylen ma sztywną strukturę aromatyczną, która nie może się dopasowywać, przez co penetracja skryształizowanej struktury polimeru jest trudniejsza.

Niezależnie od polimeru rozpuszczonego w toluenie, uzyskano złącza o stabilnej wytrzymałości. Natomiast ksylen, pomimo podobnej budowy chemicznej, różniąc się tylko jedną grupą metylową, zapewnia złącza o różnej wytrzymałości. Rosnąca liczba atomów węgla w cząsteczce powoduje, że staje się ona coraz bardziej hydrofobowa, zmniejszając liczbę oddziaływań polarnych. Toluenu, który ma mniej atomów węgla niż ksylen, łatwiej oddziałuje z substancjami polarnymi. Ponadto mniejsza cząsteczka zapewnia toluenowi większą mobilność podczas migracji w głąb podłoża polipropylenowego. Różnice pomiędzy hydrofilowością toluenu i ksylenu pokazano za pomocą parametrów rozpuszczalności Hansena (**Tabela 56**).

**Tabela 56.** Parametry rozpuszczalności Hansena dla toluenu i ksylenu [293]

Rozpuszczalnik	$\delta D^a$	$\delta P^b$	$\delta H^c$
Toluen	18,0	1,4	2,0
Ksylen	17,6	1,0	3,1
<sup>a</sup> Składowa dyspersyjna, <sup>b</sup> Składowa polarna, <sup>c</sup> Oddziaływania wodorowe			

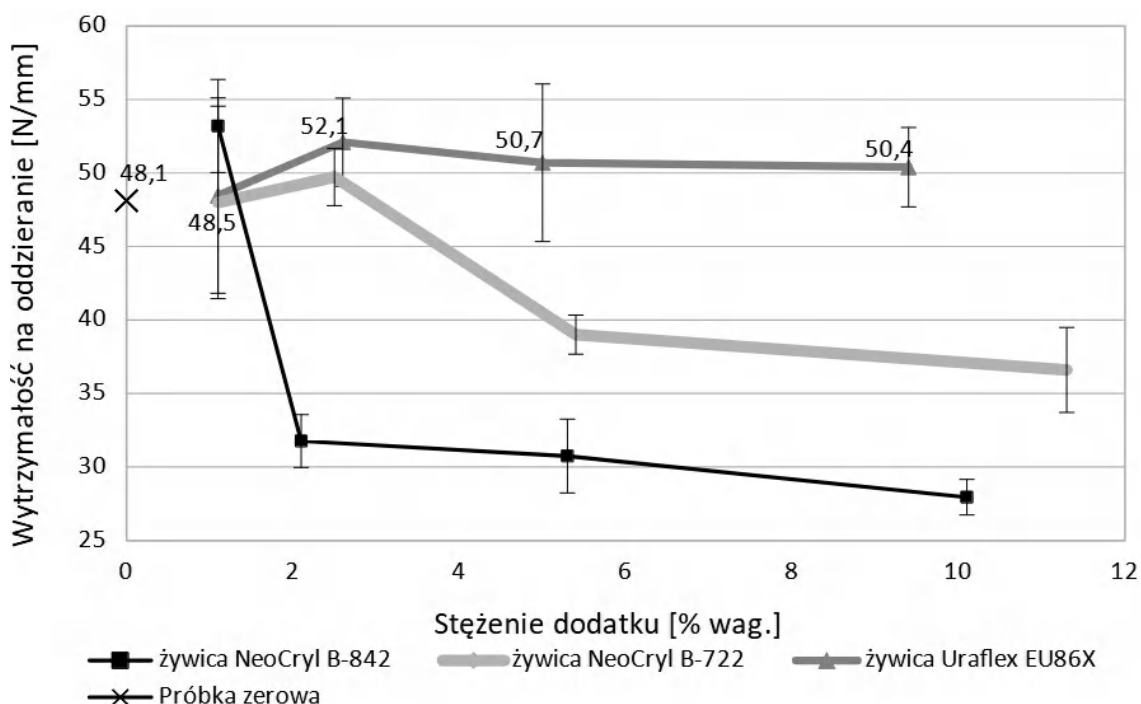
Wartości te mogą rzeczywiście prowadzić do wzrostu rozpuszczalności PP-g-MAH w przypadku dużego stopnia szczeplenia bezwodnikiem maleinowym. Ponadto mniejszy udział tego rozpuszczalnika w oddziaływaniach wodorowych prowadzi do jego zwiększonej mobilności w porównaniu z ksylenem.

Największą lotnością i najniższą rozpuszczalnością w stosunku do PP-g-MAH charakteryzował się tetrachloroetan. Wysoka lotność sprawia, że rozpuszczalnik nadaje się do zastosowań przemysłowych. Jednakże ograniczona rozpuszczalność substancji czynnej znacznie zmniejsza wytrzymałość połączeń adhezyjnych. Ponadto substancje chlorowane są wycofywane z powszechnego użycia, a zwłaszcza z praktyki przemysłowej.

### 3.10. Dobór żywicy pomocniczej

Przygotowano podkłady zawierające 0,5% PP-g-MAH G-3003 w ksylenie. Dodatkowo do roztworów dodawano żywice pomocnicze (NeoCryl B-842; NeoCryl B-722; Uraflex EU86X) o wzrastającym stężeniu: 1; 2,5; 5 i 10 % wag. (**Tabela 17**). Inne parametry

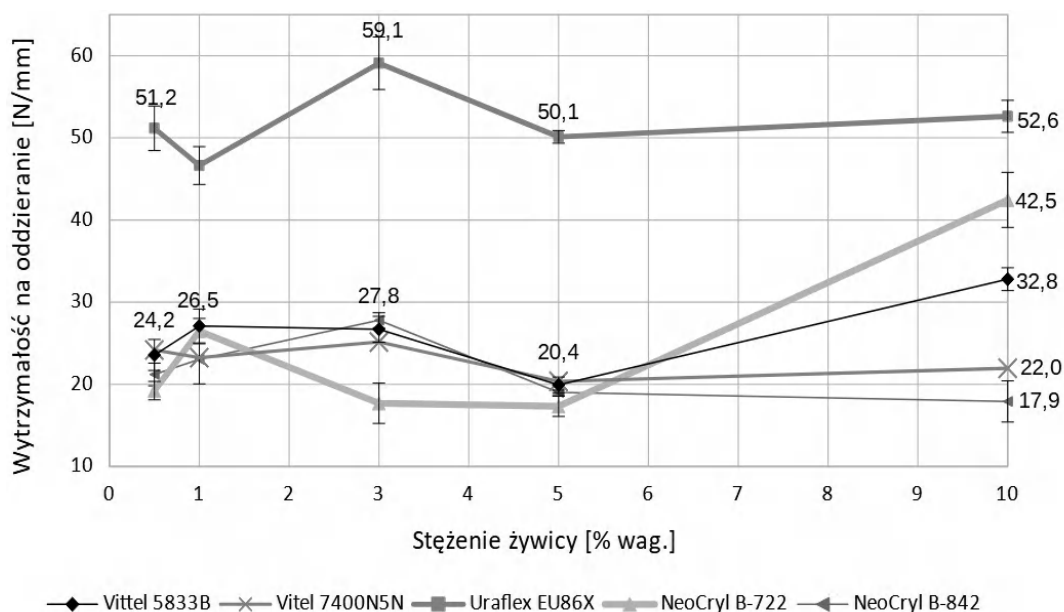
pozostawiono według warunków standardowych (**Rys. 35**). Uzyskane wyniki badań wytrzymałościowych przedstawiono na wykresie (**Rys. 91**).



**Rys. 91.** Wpływ dodatku żywic polimerowych na wytrzymałość na oddzieranie połączeń klejowych z udziałem primera opartego o PP-g-MAH

Badania wskazują, że dodanie żywicy pomocniczej zazwyczaj prowadzi do osłabienia zdolności do zwiększania przyczepności primera (obie żywice NeoCryl). Jednakże w przypadku dodania aromatycznej żywicy poliuretanowej Uraflex EU86X zauważono niewielki wzrost wytrzymałości. Wytrzymałość kohezyjna złącza klejowego osiągnięta przy 2,5% wag. utrzymywała się przez cały zakres stężeń.

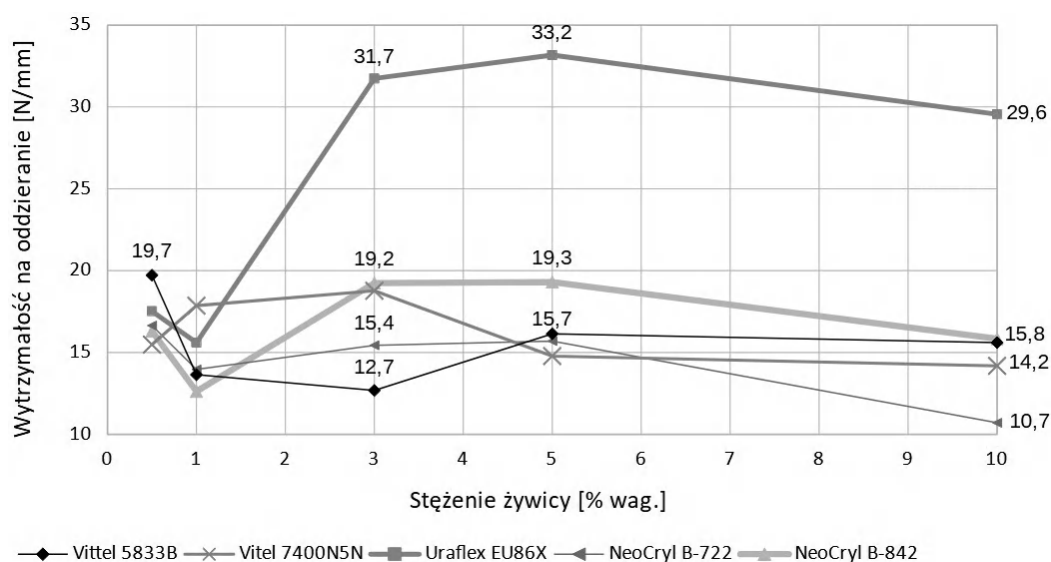
W drugim doświadczeniu rozszerzono ilość żywic polimerowych o żywice poliestrowe (Vitel 5833B i Vitel 7400 N5N). Primery przygotowano w ksylenie biorąc 0,25% wag. Polybond 3150 oraz wzrastającą ilość każdej z badanych żywic (0,5; 1; 3; 5; 10% wag.). Badania podzielono na dwa zestawy: w jednym nakładano primery na gorąco (100 °C), podczas gdy w drugim dopiero po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Pozostałe parametry zastosowano według standardu z **Rysunku 35**. Dla każdej charakterystyki wykonano 5 powtórzeń. Wyniki wytrzymałościowe uzyskane przy nakładaniu gorącego primera (100°C) zebrano na **Rysunku 92**, natomiast po ochłodzeniu do temperatury pokojowej na **Rysunku 93**.



Rys. 92. Dodatek żywicy polimerowych do primera. Roztwory nakładane na gorąco (100°C)

W kolejnym porównaniu polimerów pomocniczych najlepsze rezultaty uzyskano dla aromatycznej żywicy poliuretanowej UraflexEU86X. Dla tego dodatku niezależnie od stosowanego stężenia uzyskano wysokie wyniki wytrzymałościowe, objawiające się kohezyjnym zniszczeniem połączeń klejowych.

W przypadku innych żywicy dopiero po dodaniu 10% wag. NeoCryl B-722 i Vittel 5833B zauważono wzrost wytrzymałości, jednakże nie był on znaczący.



Rys. 93. Dodatek żywicy polimerowych do primera. Roztwory nakładane w temperaturze pokojowej

W przypadku zastosowania tych samych roztworów po ochłodzeniu, złącza uległy osłabieniu, jednakże został zachowany podobny trend. W przypadku żywicy Uraflex EU86X połączenia ulegały zniszczeniu adhezyjnemu, jednakże w porównaniu do pozostałych żywic użytych przy porównaniu, wyniki badań wytrzymałościowych są dużo wyższe. Wynik ten sugeruje, że odpowiedni dobór polimeru pomocniczego oraz stężenia może doprowadzić do zmniejszenia temperatury potrzebnej do uzyskania wysokiej wytrzymałości połączeń adhezyjnych z udziałem primerów PP-g-MAH.

#### **4. Wnioski**

W części wdrożeniowej przeprowadzono serię badań, które prowadziły do wyselekcjonowania substancji powodującej wzrost przyczepności polipropylenu.

W pierwszych badaniach skupiono się na substancjach trawiących powierzchnię poliolefin. Zauważono, że  $H_2SO_4$  w połączeniu z kwasem octowym silnie oddziałują z tym materiałem. Jednakże z uwagi na żrący charakter tych substancji, zmieniono kierunek poszukiwań.

Do dalszych badań wzięto olejki zapachowe. Spośród 12 badanych kompozycji 4 zwiększały zwilżalność polipropylenu (gruszka, drzewo cedrowe, goździk, szalwia). Dzięki porównaniu składu zauważono, że złożone są one głównie z estrów i terpenów zawierających wiązania karbonylowe. Stwierdzono zatem, że to one są odpowiedzialne za wzrost zwilżalności, jednakże to część węglowodorowa terpenów odpowiada za rozpoczęcie dyfuzji w podłożu.

W kolejnych badaniach sprawdzano polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH), który spośród wszystkich dotychczas badanych substancji wykazywał największy potencjał wdrożeniowy.

Maksymalną wytrzymałość połączeń skutkującą kohezyjnym zniszczeniem próbek osiągnięto przy stężeniu 0,15% wag. PP-g-MAH. Przy tym stężeniu wytrzymałość połączeń klejowych wzrosła o 75% względem wyników uzyskanych po przemyciu powierzchni ksylenem i była niewiele niższa od wartości uzyskanej dla komercyjnego primera Adhesion Promoter 4298UV stosowanego w Maflow Plastics Poland. Jednakże nawet przy tak niskim stężeniu, warstwa nałożonego primera była widoczna w postaci białych wytrąceń lub smug.

Zauważono, że najwyższe wyniki wytrzymałościowe osiągnęto dla polipropylenu szczepionego w niewielkim stopniu (Polybond 3150 0,5%; Priex 20097 0,45%) oraz dla

polipropylenu modyfikowanego metakrylanem glicydyłu (Scona TPPP 8104PA). Modyfikacja polipropylenu powoduje zmianę polarności łańcuchów polimerowych złożonych jedynie z atomów węgla i wodoru. Po nałożeniu primeru na powierzchnię polipropylenu, makrocząsteczki, które nie uległy funkcjonalizacji lub zostały zmodyfikowane w niewielkim stopniu dyfundują w głąb podłoża. Z kolei fragmenty podstawione polarnymi monomerami migrują na powierzchnię, wchodząc w interakcję z nakładanym klejem. W przypadku, gdy wszystkie łańcuchy polipropylenu są funkcjonalizowane w dużym stopniu, znacznie utrudnia to ruchy makrocząsteczek, spowalniając, a nawet zatrzymując ich migrację.

Zgodnie z przewidywaniami, duży wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych miała temperatura oraz rodzaj rozpuszczalnika. Najwyższe wyniki wytrzymałościowe osiągnano przy nakładaniu primerów na gorąco (100°C) oraz stosując jako rozpuszczalnik dekalinę, która jest zbliżona do polipropylenu pod względem budowy chemicznej. Duży wpływ tych parametrów potwierdza dyfuzyjny mechanizm powstawania złącz klejowych.

W celu zmniejszenia efektu występowania białej warstwy po nałożeniu primerów dodawano do nich: stearynian sodu, wazelinę, tereftalan bis(2-etyloheksylu) (TDO), tereftalan dibutyłu (TBO) lub sulfobursztynian sodu Aerosol OT-70PG (surfaktant). Dodanie każdej z tych substancji powodowało zmniejszenie efektu występowania białej warstwy, jednakże całkowicie przejrzystą warstwę uzyskano dla stężeń kolejno: 5; 3; 3; 10; 5% wag. Spośród nich stearynian sodu powodował obniżenie wytrzymałości połączeń klejowych, przy dodaniu wazeliny nie uległa ona zmianie, a użycie TDO, TBO lub surfaktantu powodowało wzrost przyczepności polipropylenu. Największy wzrost zaobserwowano dla TDO.

Sprawdzano również dodatek żywic pomocniczych do mieszaniny primeru. Do testów użyto 5 żywic: dwie akrylowe (NeoCryl B-842; NeoCryl B-722), poliuretanową (UraflexEU86X) i dwie żywice poliestrowe (Vitel 5833B; Vitel 7400 NSN). Spośród nich wyróżniała się żywica poliuretanowa, dla której niezależnie od stosowanego stężenia uzyskano wysokie wyniki wytrzymałościowe. Pozostałe żywice powodowały zmniejszenie przyczepności polipropylenu. Użycie żywicy UraflexEU86X pozwoliło na uzyskanie wysokiej wytrzymałości złącz po nałożeniu primerów w temperaturze pokojowej. Wyniki te sugerują, że poprzez odpowiedni dobór stężenia i rozpuszczalnika możliwe jest obniżenie temperatury nakładania podkładów adhezyjnych na bazie PP-g-MAH przy zachowaniu przyczepności.

## VII CZĘŚĆ PORÓWNAWCZA

Przygotowane w poprzednich częściach pracy primery wykorzystano w celu potwierdzenia ich skuteczności w różnych zastosowaniach. Ponadto porównano ich działanie względem innych metod przygotowania powierzchni polipropylenu.

### 1. Porównanie 12 metod obróbki polipropylenu

Badania porównawczej części doktoratu zostały opublikowane w artykule [294]. W wersji przedstawionej w tej rozprawie uwzględniono również metody naświetlania promieniowaniem UV oraz ozonowania.

Próbki polipropylenu pozyskane z części samochodowych do Škody Superb (polipropylen Hostacom TRC 352N E1 C11306) poddano działaniu 10 metod obróbki polipropylenu spotykanych zarówno w zastosowaniu praktycznym, jak i używanych w sferze naukowej (**Tabela 57**): oczyszczanie rozpuszczalnikowe (izopropanol [I], ksylen [K]), mechaniczne chropowacenie (H), naświetlanie UV (UV), aktywacja ozonowa (O3), zanurzenie w mieszaninie chromowej (Cr), obróbka płomieniowa (F), aktywacja plazmą atmosferyczną (A) i niskociśnieniową (LP), wyładowania koronowe (CD) i nakładanie 2 różnych primerów.

Jeden z primerów, bazujący na chlorowanym polipropylenie (P), jest używany komercyjnie, z kolei drugi, oparty o polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym (Pm), był przygotowany samodzielnie. Ponadto metodę płomieniowania wykonano w dwóch wariantach: bez optymalizacji, z użyciem urządzenia ręcznego (F) oraz z optymalizacją przy zastosowaniu przemysłowego aktywatora obrotowego zoptymalizowanego pod kątem aktywacji polipropylenowych części samochodowych (F2).

Podłoża poddane obróbce charakteryzowano za pomocą pomiaru kąta zwilżania i wartości swobodnej energii powierzchniowej, mikroskopii sił atomowych (AFM) w celu analizy chropowatości, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) do zbadania topografii powierzchni oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX), aby sprawdzić obecność zanieczyszczeń oraz tlenu na powierzchni próbek.

Ponadto wykorzystano 2 metody badania adhezji: badanie odporności na oddzieranie metodą peel 180° oraz metodę kratki do badania przyczepności farby malarskiej. Wszystkie elementy połączeń adhezyjnych użyte w badaniu: podłoże, taśma klejąca, primer, farba, są powszechnie używane w przemyśle samochodowym.

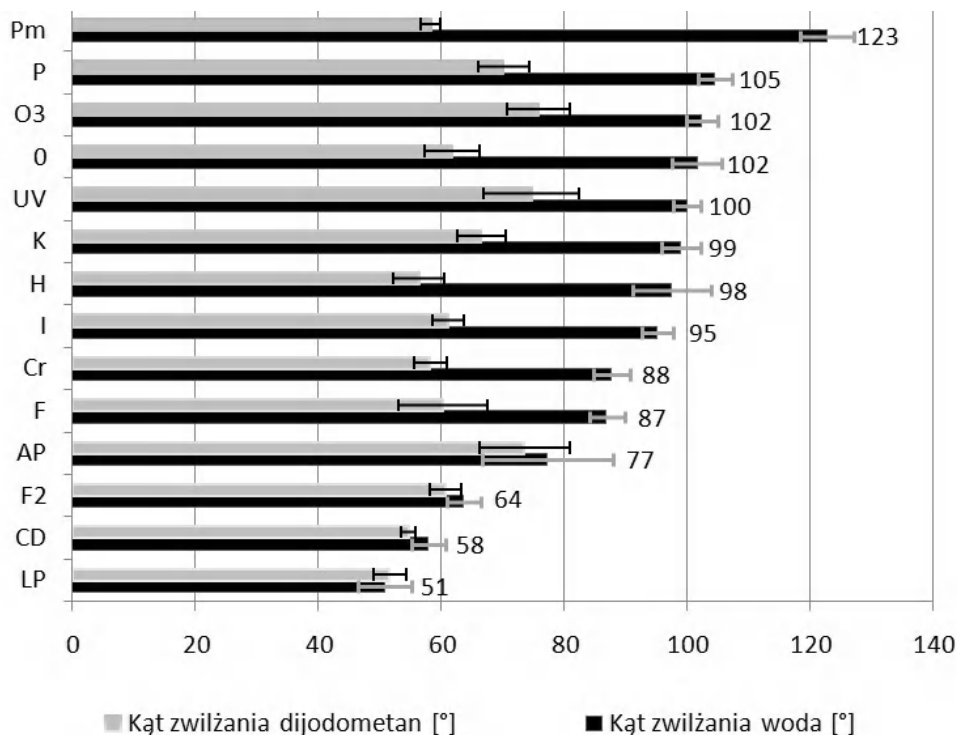
**Tabela. 57.** Opis i oznaczenie porównywanych metod przygotowania powierzchni polipropylenu

Oznaczenie	Metoda	Opis
<b>0</b>	Próba bez aktywacji	Próbka nie poddana obróbce powierzchniowej.
<b>I</b>	Oczyszczanie izopropanolem	Mycie przez 15min.
<b>K</b>	Oczyszczanie ksylenem	Mycie przez 15min.
<b>H</b>	Mechaniczne chropowacenie	Ścieranie za pomocą gąbki ścierniej, granulacja P500; t= 60 s.
<b>Cr</b>	Wytrawianie mieszaniną chromową	Zanurzenie podłoża w mieszaninie Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O (1 : 17,5 : 1,2 wt.) o temperaturze 65°C przez 15 min.
<b>F</b>	Aktywacja płomieniowa	Aktywacja na automatycznej linii (Teca-Print, Szwajcaria) w czasie 0,2 s, przy przepływie paliwa 1,2 l/min i powietrza 25 l/min. Użyte paliwo – propan 100%.
<b>PA</b>	Aktywacja plazmą atmosferyczną	Proces prowadzony na urządzeniu do aktywacji plazmą atmosferyczną PLS300 (ELTO, Polska). Szerokość wyładowań 20 mm, P= 1000 W, szybkość przesuwu taśmy transportera 2,8 m/min.
<b>LP</b>	Aktywacja plazmą niskociśnieniową	Aktywacja w komorze próżniowej. P=100 W, t=90 s.
<b>CD</b>	Aktywacja koronowa wyładowaniami elektrycznymi	Stanowisko wyposażone w elektrody kwarcowe do aktywacji przedmiotów metalicznych i niemetalicznych zasilane generatorem typu AGT-1f. Napięcie i moc generatora: U <sub>1</sub> =230 V, P=700 W, szybkość przesuwu taśmy transportera 2,8 m/min.
<b>P</b>	Nakładanie primera (dostępnego komercyjnie)	Nakładanie jednej warstwy Adhesion Promoter 4298UV za pomocą pędzla. Nakładanie roztworu o temperaturze 90°C.
<b>Pm</b>	Nakładanie primera (kompozycja własna)	Nakładanie jednej warstwy samodzielnie przygotowanego primera (0,1% PP-g-MAH G-3003 w ksylenie) za pomocą pędzla. Nakładanie roztworu o temperaturze 90°C.
<b>UV</b>	Promieniowanie UV	Lampa dwużarnikowa UVC λ= 254 nm, I= 20 W/m <sup>2</sup> w czasie 3h. Natężenie promieniowania zmierzono elektronicznym miernikiem promieniowania HD 9021 (Delta OHM, Włochy).
<b>O3</b>	Ozonowanie	Aparatura L20 SPALAB (KoronaOzon, Polska) o wydajności 20 g O <sub>3</sub> /h. Ozonowanie przeprowadzono w czasie 1 h 15 min a przepływ O <sub>2</sub> ustalono na 3,5 atm N/min, natężenie wyładowań koronowych 0,506 A.

## 1.1. Rezultaty badań

### 1.1.1. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa

Pomiary kąta zwilżania, za pomocą dwóch cieczy pomiarowych: wody i diiodometanu, wykonano w ciągu kilku godzin od zastosowania danej metody aktywacji. Wyniki zebrano w postaci wykresu oraz tabeli (Rys. 94).



	LP	CD	F2	Pm	Cr	H	AP	F	I	0	K	P	UV	O3
$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	49,0	44,3	39,4	35,9	31,7	31,2	28,4	27,6	27,5	27,3	25,1	22,1	20,2	19,5
$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	26,7	22,9	20,5	1,7	3,7	0,9	14,1	3,6	2,0	0,6	3,5	0,9	2,3	1,7
$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	22,3	21,4	18,9	34,2	28,0	30,3	14,3	24	25,5	26,7	21,6	21,2	17,9	17,8

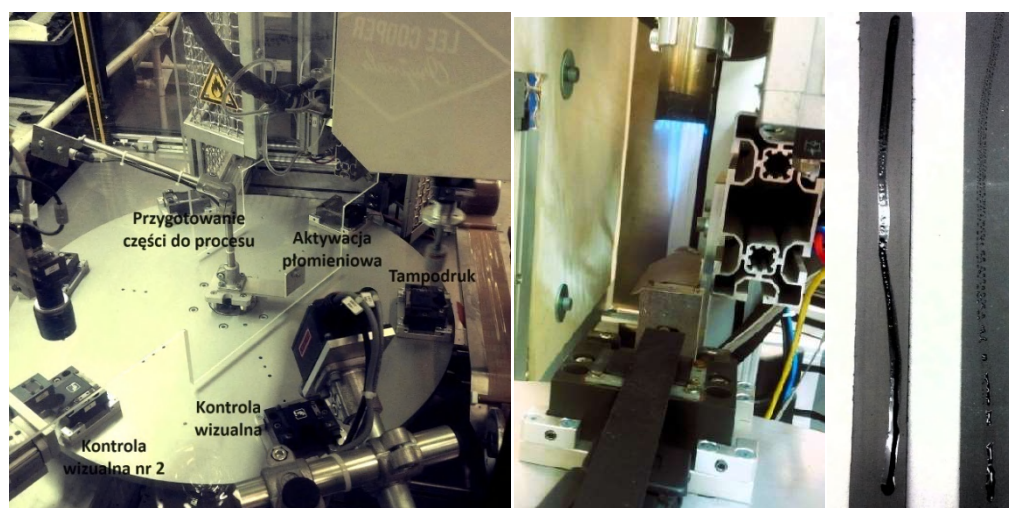
**Rys. 94.** Średnie wartości kąta zwilżania (u góry) oraz swobodnej energii powierzchniowej (u dołu) po obróbce polipropylenu za pomocą różnych metod

Nieaktywowane podłoża polipropylenowe wykazują typową dla tego polimeru niską swobodną energię powierzchniową spowodowaną brakiem grup tlenowych. Te grupy mogą zostać wprowadzone poprzez pochłonięcie przez próbkę wysokiej energii, która skutkuje rozerwaniem wiązania C-C. Techniki wykorzystujące urządzenia automatyczne do generowania wyładowań elektrycznych takie jak: wyładowania koronowe (CD), plazma atmosferyczna (PA), aktywacja płomieniowa (F) i plazma niskociśnieniowa (LP) łączą szybkie rozcinanie łańcuchów polimerowych w polipropylenie z efektywnym



wprowadzaniem grup tlenowych. Metody te charakteryzowały się najniższym kątem zwilżania wodą oraz najwyższą wartością składowej polarnej  $\gamma_s^p$  swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Wraz z ilością wprowadzanych grup tlenowych na powierzchnię polipropylenu maleje składowa dyspersyjna SEP. Widoczne jest to szczególnie w metodach plazmowania atmosferycznego i aktywacji płomieniowej (ubytek  $\gamma_s^d$  odpowiednio o 12,4 i 7,8 mJ/m). Mimo zmniejszenia składowej dyspersyjnej, wynikowa wartość SEP jest najwyższa spośród badanych metod obróbki powierzchniowej.

Warto zauważyć znaczną rozbieżność wyników uzyskanych dla aktywacji płomieniowej przy użyciu techniki manualnej oraz automatycznej (**Rys. 95**). Przy ręcznej aktywacji składowa polarna wzrosła o 2 mJ/m, natomiast przy aktywacji z użyciem profesjonalnej maszyny do produkcji części samochodowych aż o 19,9 mJ/m. Pokazuje to, że metody wykorzystujące automaty należy zoptymalizować przed ich wykorzystaniem.



**Rys. 95.** Z lewej: ustawienie stanowiska automatycznego tampodruku; środek: aktywacja próbek badawczych; po prawej: sprawdzanie zwilżenia powierzchni próbki po obróbce i przed (tusz o napięciu powierzchniowym 41 mN/m)

Zanurzenie w mieszaninie chromowej (Cr) przyczynia się w mniejszym stopniu do formowania grup funkcyjnych na powierzchni badanych próbek niż metody automatyczne. Jednoczesne zmniejszenie składowej dyspersyjnej uniemożliwiło tej metodzie osiągnięcie wysokich wartości energii swobodnej powierzchni.

Na uwagę zasługują metody nakładania primerów (Pm, P). Oba primery zawierają modyfikowany polipropylen, lecz Pm odnosi się do primera bazującego na polipropylenie szczepionym bezwodnikiem maleinowym (G-3003), będącym obiektem tej pracy doktorskiej,

a primer P zawiera chlorowany polipropylen. Podkłady te wykazują niską zwilżalność, o czym świadczą wysokie wartości kąta zwilżania dla wody ( $P_m$  122,7°; P 104,5°) oraz polarnej składowej ( $P_m$  – 1,7 mJ/m; P – 0,9 mJ/m). W przypadku primera  $P_m$  wysoka wartość SEP wynika z silnych dyspersyjnych oddziaływań, które nie są liczne w podkładzie P.

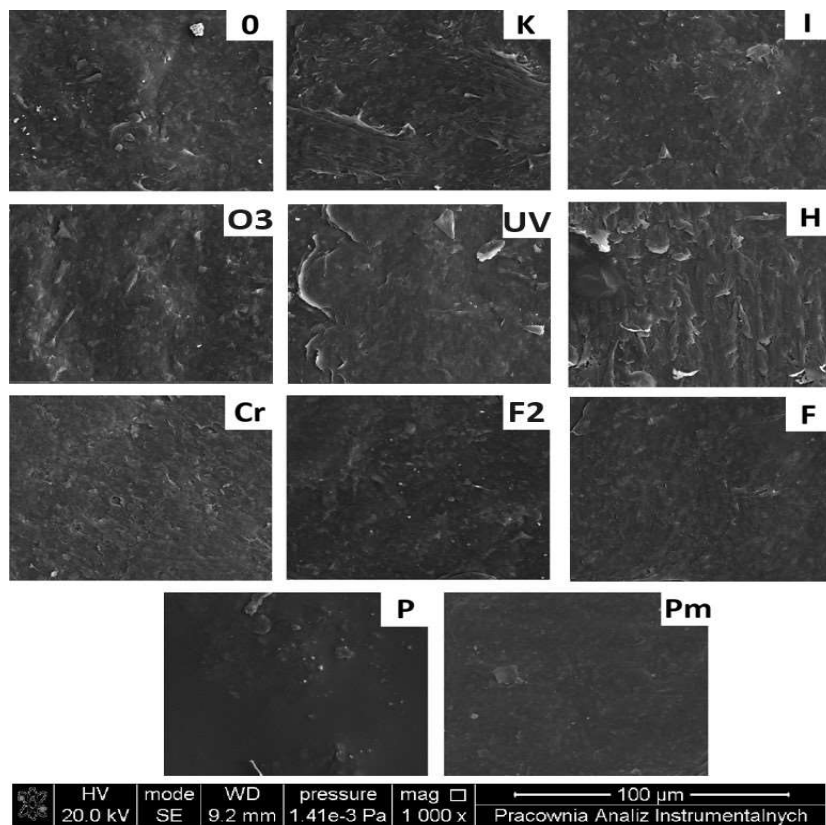
Pomimo niskiej polarności próbek PP po obróbce mechanicznego ścierania (H), zanurzenia w mieszaninie chromowej (Cr) i nakładania primera ( $P_m$ ), w przypadku tych metod obserwuje się znaczny wzrost sumarycznej wartości SEP w porównaniu do podłoża nie poddanego obróbce (0). Próbka bez aktywacji odznaczała się znaczną wartością składowej dyspersyjnej 26,7 mJ/m, jednak mimo to dla 3 metod zaobserwowano wzrost tej składowej odpowiednio o 7,5; 3,6 i 1,3 mJ/m dla metod  $P_m$ , H, Cr.

Podsumowując, w przeprowadzonym badaniu składowa polarna SEP wzrastała szczególnie po zastosowaniu metod obróbki polipropylenu wykorzystujących automaty: CD, PA, LP, F a także po zanurzeniu w mieszaninie chromowej. Ponadto duże znaczenie miały oddziaływania dyspersyjne, które nawet w większym stopniu niż interakcje polarne przyczyniły się do wzrostu wartości SEP (metody  $P_m$  i H).

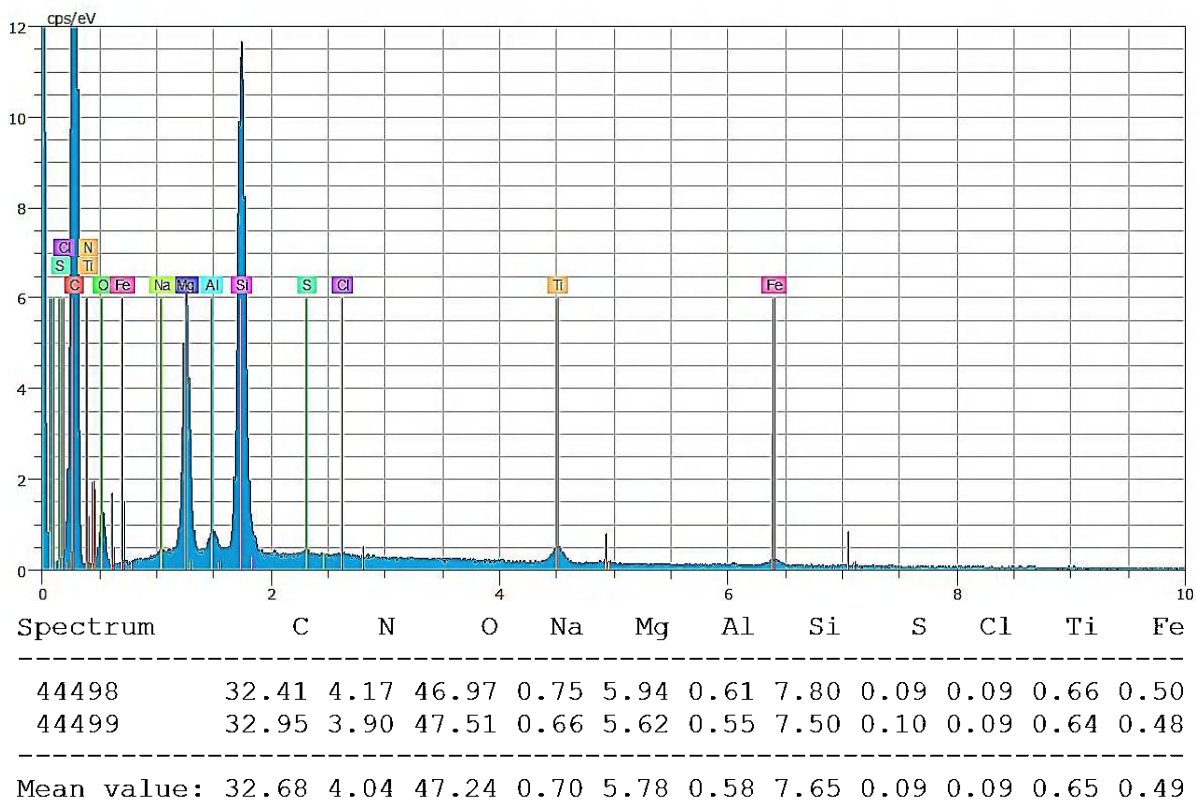
### 1.1.2. Badanie EDX i analiza topograficzna SEM

Badanie SEM wykonano równocześnie z analizą EDX. Obrazy SEM porównywano przy powiększeniu x1000 (**Rys. 95**). Przy tej rozdzielczości zmiany w topografii powierzchni po aktywacji próbek badawczych były najbardziej widoczne.

W badaniu EDX zawartość powierzchniowego tlenu odzwierciedlała ilość grup tlenowych uformowanych po aktywacji, podczas gdy ilość zanieczyszczeń pokazywała efektywność czyszczenia po zastosowaniu danej metody. Do zanieczyszczeń zakwalifikowano wszystkie zarejestrowane pierwiastki poza tlenem i węglem. Obrazy SEM również mogą potwierdzić obecność zanieczyszczeń (**Rys. 96**). Widoczne są one w postaci nieregularnych białych kształtów, łatwych do identyfikacji, zwłaszcza na próbce zerowej.



Rys. 96. Obrazy SEM powierzchni polipropylenu po obróbce różnymi technikami

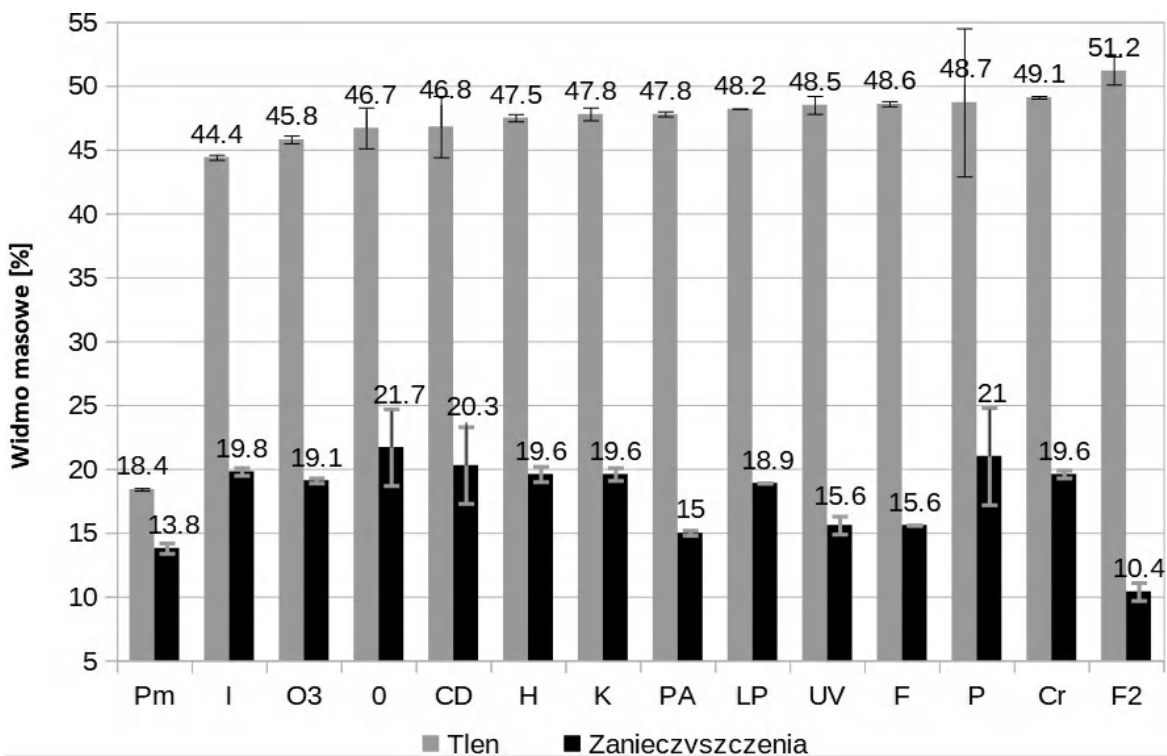


Rys. 97. Widmo EDX – próba zerowa

**Rysunek 97** pokazuje widmo rentgenowskie uzyskane dla próbki niepoddanej obróbce, która wykazuje dużą zawartość zanieczyszczeń i niski poziom tlenu. Na obrazie SEM próbki zerowej widoczne są liczne białe, nieregularne kształty, które można zakwalifikować jako zanieczyszczenia. Spośród zarejestrowanych pierwiastków, poza tlenem i węglem, główny wkład pierwiastkowy pochodził od: krzemu średnio ( $8,0 \pm 0,9\%$ ), magnezu ( $5,6 \pm 0,6\%$ ) i azotu ( $5,0 \pm 1,2\%$ ).

Wspomniany krzem i magnez pochodziły od talku, którym polipropylen jest napełniany. Drobiny tego minerału są widoczne na obrazach SEM w postaci małych, białych nieregularnych nitek (**Rys. 96**). Krzem i magnez mogą również występować w innych zanieczyszczeniach: solach, powłokach antyadhezyjnych lub piasku. Jednakże ze względu na różnorodne pochodzenie tych składników, w tym badaniu zostały one zakwalifikowane jako zanieczyszczenia powierzchniowe. Wzrost zawartości tych składników widoczny był zwłaszcza na próbkach ścieranych mechanicznie (H) co wynika z pozostałości papieru ściernego.

Azot znajdował się na próbkach zerowych, po czyszczeniu izopropanolem i ksylenem oraz po aktywacji plazmą niskociśnieniową i wyładowaniami koronowymi w ilości od 4 do 5%. W pozostałych metodach zawartość azotu wynosiła maksymalnie 0,5%. Części samochodowe, z których wycięto podłoża do badań były formowane podczas wtrysku z obojętnym gazem  $N_2$ . Część gazu podczas wysokiej temperatury w formie uległa związaniu z płynnym polipropylenem. Jednakże związki powstałe w kontakcie azotu z polimerem nie są trwałe i ulegają dysocjacji np. podczas obróbki mieszaniną chromową czy nawet promieniowaniem UV. Z drugiej strony mycie rozpuszczalnikowe (I, K) nie jest w stanie usunąć tych zanieczyszczeń. W przypadku silnie jonizujących metod plazmowania niskociśnieniowego (LP) i wyładowań koronowych (CD) możliwe jest formowanie grup zawierających azot (aminowych, amidowych) na obrabianej powierzchni, zwłaszcza w przypadku części wtrysniętych z gazem  $N_2$  [140, 181].



Rys. 97. Wyniki EDX badanych próbek

Wyniki badania EDX zebrano na **rysunku 97**. Wszystkie zastosowane metody obróbki powierzchniowej okazały się skuteczne w zmniejszeniu zanieczyszczeń. Część zmniejszenia zanieczyszczeń można przypisać większej zawartości tlenu. Jednakże po zastosowaniu aktywacji w plazmie atmosferycznej (PA) i płomieniowej (F, F2) uzyskano najbardziej czyste podłoża. Literatura wspomina, że metody plazmowe efektywnie usuwają zanieczyszczenia powierzchniowe [295, 296], podczas gdy aktywacja płomieniowa prowadzi do ich spalania a także do degradacji i utlenienia podłoża [110]. Świadczy o tym zwiększona zawartość tlenu po obróbce tymi metodami.

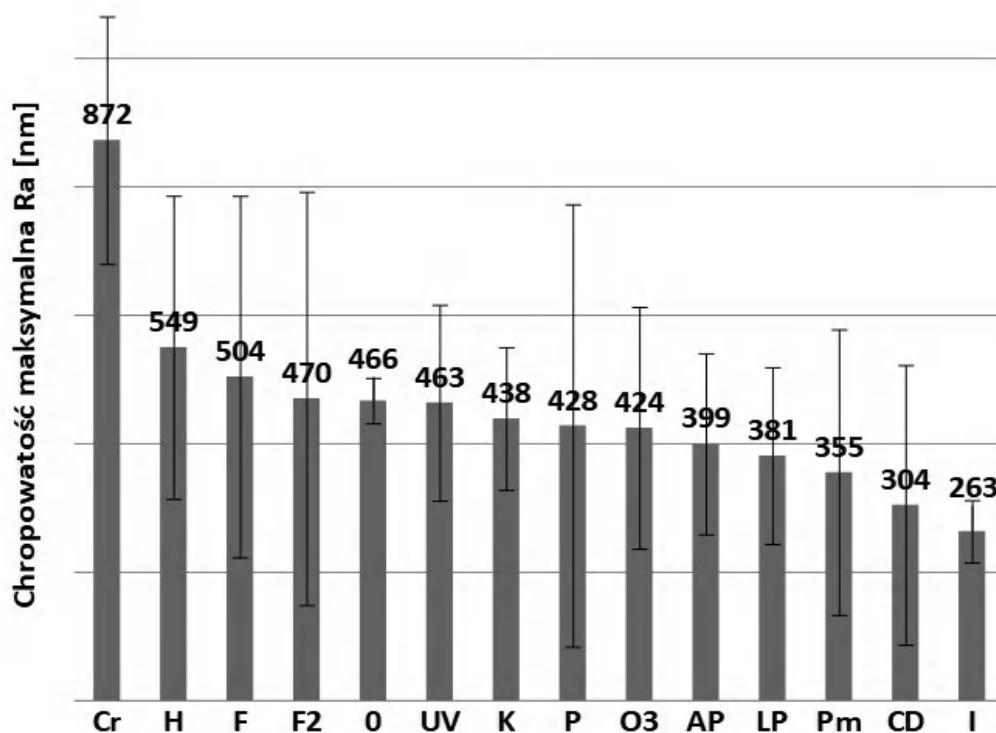
Podłoża oczyszczane ksylenem i izopropanolem charakteryzowały się zmniejszoną zawartością krzemu i magnezu niż próbki zerowe. Ponadto pomijając wysoki udział azotu, poziom zanieczyszczeń po myciu podłoży był podobnej wielkości jak w przypadku innych technik aktywacji polipropylenu znanych z efektywnego oczyszczania: aktywacji płomieniowej (F2); plazmowania atmosferycznego (PA) i niskociśnieniowego (LP). Oznacza to, że zanieczyszczenia powierzchniowe są całkowicie usuwane zarówno poprzez przemywanie rozpuszczalnikami, jak i stosowanie metod automatycznych. Wniosek ten potwierdzają obrazy SEM (**Rys. 96**).

W badanych metodach niektóre miały niewielki wpływ na wzrost ilości tlenu powierzchniowego: użycie rozpuszczalników, mechaniczne ścieranie i wyładowania koronowe. Wiadomo, że ostatnia wymieniona metoda jest znana z generowania dużej ilości

grup tlenowych na powierzchni poliolefin. Jednakże równocześnie zachodzą intensywne procesy powrotnej hydrofobizacji, które rozpoczynają się natychmiast po zakończeniu obróbki [130, 136]. Ponadto rozbieżność wyników uzyskanych między ręczną aktywacją płomieniową F oraz automatyczną F2 pokazuje, że czasochłonne ustawienie optymalnych parametrów procesu ma duże znaczenie dla jakości wyrobów.

### 1.1.3. Analiza wyników mikroskopii sił atomowych (AFM)

Próbki, które były użyte podczas badań SEM/EDX wzięto do badania AFM. Rezultaty badań przedstawia wykres (Rys. 98).



Rys. 98. Chropowość powierzchniowa polipropylenu po zastosowaniu różnych metod obróbki

Dzięki charakterystycznej fakturze samochodowej, podłoża nieaktywowane odznaczają się znaczną chropowością. Można zatem spodziewać się, że obróbka tej powierzchni spowoduje niewielkie wygładzenie z powodu oddziaływania głównie w obrębie szczytów i wzniesień obecnych na próbkach. Zgodnie z przewidywaniami, niewielkie obniżenia szczytów  $\pm 50$  nm zarejestrowano po obróbce metodami: F, F2, UV, K, O3. Oznacza to, że te techniki miały niewielki wpływ na zmianę chropowości próbek.

W przypadku zanurzania podłoży w mieszaninie chromowej (Cr) znacznie wzrosła chropowatość (prawie dwukrotnie), ale jednocześnie powierzchnia została utleniona co potwierdzają wyniki EDX jak i kąta zwilżania. Połączenie zwiększonej chropowatości i polarności powierzchni może doprowadzić do wzrostu przyczepności polipropylenu względem nakładanego kleju i warstw malarskich. Dzieje się tak kiedy zwiększona zostanie powierzchnia styku przy jednoczesnym wzroście kompatybilności między podłożem i nakładanym spoiwem. Wówczas na powierzchni styku formują się wiązania wodorowe, które przyciągają klej do porowatej powierzchni i mocno zakotwiczą go w zagłębieniach.

Dla mechanicznego ścierania uzyskano również znaczny wzrost chropowatości podłoża. Na obrazach SEM można zauważyć, że próbki obrabiane w ten sposób posiadają topografię lamelarną z dużą ilością krawędzi i dolin. Jednakże powiększenie chropowatości w tym przypadku nie przyczynia się do wzrostu przyczepności polipropylenu. Całkowite wypełnienie klejem powstałych dolin skutkowałyby wzrostem powierzchni kontaktu. Jednak ze względu na znaczną różnicę polarności polipropylenu i kleju, nie może on wnikać w pory i zagłębienia, ponieważ jest wypychany przez nieutlenioną powierzchnię. Ponadto w badaniu tym wykorzystuje się taśmę klejącą, która zmniejsza ruchliwość warstwy klejącej, co skutkuje zmniejszoną penetracją porów i ubytków. Ostatecznie zamiast powiększyć powierzchnię kontaktu, w pustych przestrzeniach nie objętych klejeniem gromadzi się zalegające powietrze, które z czasem może doprowadzić do osłabienia złącza adhezyjnego. W przypadku substancji o różnej zwilżalności jak klej i podłoże PP, najlepszym sposobem na wzrost przyczepności jest wygładzenie powierzchni.

Metody, które powodowały wygładzenie podłoży polipropylenowych to PA, LP, Pm, CD i I. Wygładzenie powierzchni mogło być spowodowane zarówno usunięciem warstwy zanieczyszczeń, jak i degradacją najbardziej chropowatych obszarów podłoża.

Warstwa primera pokrywa chropowatą powierzchnię, imitując jej kształt; jednocześnie wypełniając doliny i wygładzając szczyty. Szorstkość w przypadku nakładania obydwu primerów (P i Pm) jest mniejsza niż próbki niepoddanej obróbce. Zależność tą potwierdzają inne badania [136].

Istnieje duża różnica między chropowatością próbek czyszczonych ksylenem a izopropanolem. W przypadku izopropanolu chropowatość zmniejszyła się o 44%, podczas gdy oczyszczano w ksylenie, szorstkość pozostała prawie bez zmian. To sugeruje, że po myciu ksylenem, polipropylen ulega niewielkiemu napęcznieniu. Ta hipoteza znajduje potwierdzenie w obrazach SEM (**Rys. 95**), które pokazują częściowo rozpuszczoną i roztartą

powierzchnię próbek. Odwrotnie, izopropanol, powszechnie stosowany rozpuszczalnik w czyszczeniu przemysłowym, skutecznie redukuje zanieczyszczenia i wygładza powierzchnię polipropylenu, co stanowi dobre jej przygotowanie do dalszego etapu obróbki właściwej.

#### 1.1.4. Właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych.

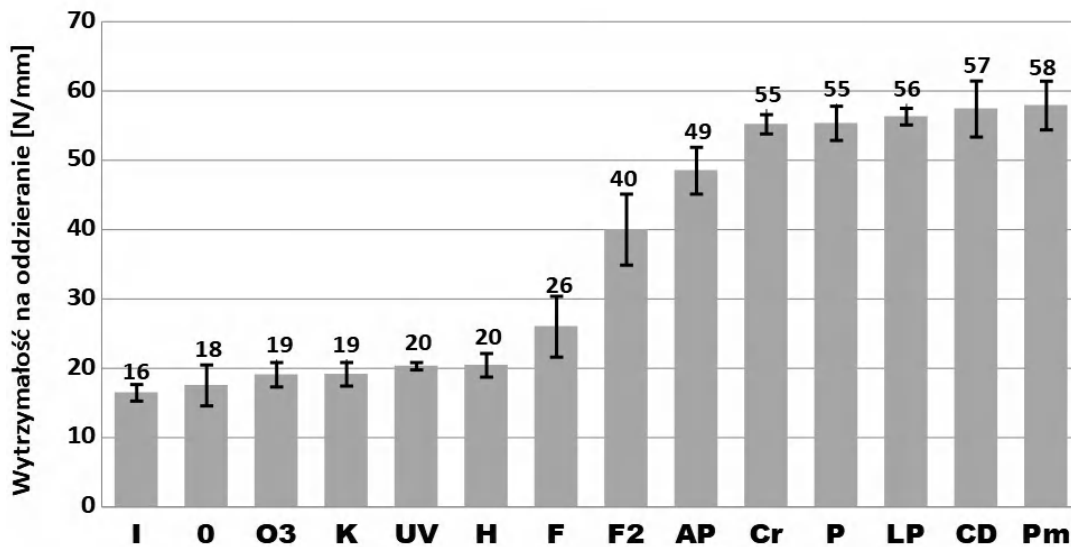
Taśma klejąca charakteryzowała się wytrzymałością kohezyjną około 55 N/mm. Powyżej tej wartości wszystkie badane próbki ulegały zniszczeniu (oderwanie taśmy klejącej). Wielkość zniszczeń kohezyjnych przedstawiono na **Rysunku 99**. Zebrane wyniki przedstawiono na wykresie (**Rys. 100**).



**Rys. 99.** Rodzaje zniszczenia kohezyjnego próbek podczas badań oddzierania metodą peel 180°. Po lewej: zniszczenie w formie wysp; po prawej całkowite zniszczenie kohezyjne

Wytrzymałość na oddzieranie w przemyśle samochodowym ma duże znaczenie, ponieważ odzwierciedla rzeczywiste siły oddziaływujące na części samochodowe podczas ich użytkowania np. wypychanie szyby szklanej przy nacisku bagażu, oderwanie osłon podczas chwytania o oparcie fotela.





Rys. 100. Wyniki wytrzymałości na oddzieranie według normy ASTM D903 – 98

Znaczny wzrost wytrzymałości sklejonnych próbek widoczny był przy obróbce Cr, P, LP, CD i Pm. Niewielkie zwiększenie wytrzymałości na oddzieranie można zauważyć również przy metodach H, F, F2, PA. Obróbka za pomocą innych technik nie wykazywała żadnego wpływu na wzrost wytrzymałości połączeń klejowych.

Podobne doświadczenie przeprowadzili Beevers i Norris [4]. Aktywowane różnymi technikami podłoża kleili z aluminium przy użyciu kleju epoksydowego i sprawdzali wytrzymałość połączeń na ścinanie. W ich badaniach uzyskali kolejne wyniki: mycie rozpuszczalnikowe (0,1 kN); aktywacja plazmowa (0,4 kN); obróbka płomieniowa (0,4 kN); ścieranie mechaniczne (0,6 kN). Wśród najlepszych metod podczas klejenia sprawdziły się podobne techniki jak w wykonanym badaniu (Rys. 99): wyładowania koronowe (1,27 kN); nakładanie primera na bazie chlorowanych poliolefin (1,48 kN); zanurzenie w mieszaninie chromowej (1,66 kN). Podobne zależności można zauważyć w wykonanym badaniu: zarówno najbardziej jak i najmniej skuteczne metody w procesach klejenia zostały potwierdzone.

Metody automatyczne, szczególnie aktywacja plazmowa [297-299], są szeroko znane ze zwiększania wytrzymałości połączeń klejowych na oddzieranie, na co wskazują również przeprowadzone badania.

Również inne metody (LP, PA, CD, Cr) oddziaływały wskutek utlenienia powierzchni, co znajduje potwierdzenie w badaniu kąta zwilżania i EDX. Poza grupami tlenowymi na powierzchni formowały się również azotowe. Degradacja utleniająca prowadzi do uszkodzenia polimeru wskutek cięcia łańcuchów polipropylenowych na krótsze fragmenty

i wprowadzania na ich końcach grup funkcyjnych. Z czasem część utlenionych makrocząsteczek utrzymywana jest ze spoiną przez oddziaływania dyspersyjne i wodorowe, podczas gdy inne ulegają wymieszaniu z łańcuchami nieutlenionymi co w przypadku znacznego utlenienia może prowadzić do osłabienia struktury złącza i całego materiału.

Użycie podkładów adhezyjnych (P, Pm) znacznie usprawniło efektywność procesu klejenia. Metoda ta w badaniu uzyskała najwyższe wyniki spośród wszystkich rozpatrywanych metod obróbki powierzchni. Rozpuszczalnik zawarty w primerze powoduje napęcznienie wierzchniej warstwy polipropylenu, powodując rozluźnienie zwartej struktury polimerowej [235]. Funkcjonalizowany polipropylen, który jest składnikiem primera, migruje w napęcznionej warstwie polipropylenu. Dzięki dużemu podobieństwu podłoża i materiału podkładu adhezyjnego, dyfuzja tych składników zostaje przyspieszona. Clemens [249] spostrzegł, że aktywny składnik podkładu adhezyjnego może migrować nawet do 150  $\mu\text{m}$  w głąb podłoża polipropylenowego. Oddziaływania dyspersyjne Van der Waalsa i mechaniczne zakotwiczenie prowadzą do utworzenia dodatkowej fazy złożonej z łańcuchów polimerowych pochodzących od primera i podłoża [300]. Po odparowaniu rozpuszczalnika zatrzymują się ruchy międzycząsteczkowe i interfaza ulega ustabilizowaniu, powodując wzmocnienie złącza adhezyjnego.

Brak efektywności klejenia dla innych metod (I, O<sub>3</sub>, K, UV, H) związany jest z niską wartością swobodnej energii powierzchniowej, która została niezmienną względem próby zerowej. Niska wartość SEP nie pozwala na wytworzenie oddziaływań między polarną taśmą klejącą a silnie hydrofobowym podłożem.

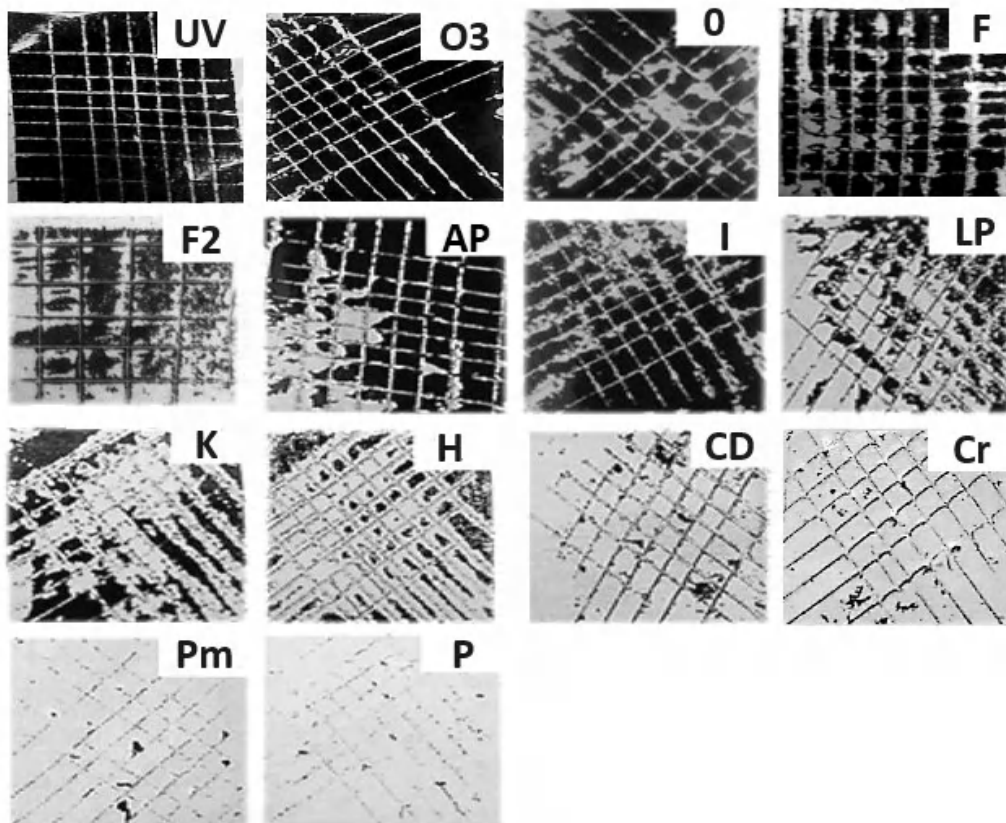
Aktywacja płomieniowa to jedna z metod, którą można stosować w sposób manualny lub automatyczny. Obróbka manualna powoduje pewny wzrost przyczepności polipropylenu o 49% względem próby zerowej, jednakże po automatyzacji następuje znacznie większy skok wytrzymałości o 129%. Odpowiedni dobór parametrów takich jak np. odległość płomienia od aktywowanej powierzchni, dobór mieszanki paliwowej, szybkość przepływu paliwa, rodzaj palnika może znacznie wpłynąć na uzyskane wyniki w przypadku procesu klejenia.

#### **1.1.5. Test oddzierania powłoki malarskiej – cross-cut test**

Test kratki (cross-cut test) jest popularną metodą przemysłową do szybkiej i intuicyjnej weryfikacji przyczepności powłoki malarskiej do podłoża.

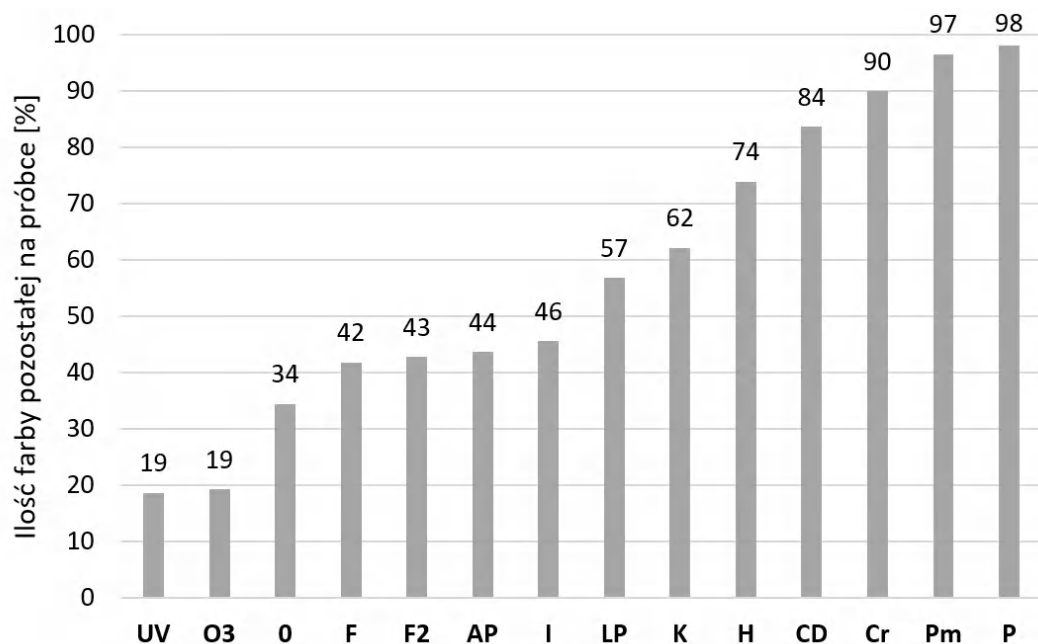
Badanie testu kratki wykonano na dwóch oddzielnie aktywowanych podłożach. Do oceny wzięto próbkę, na której oderwano większą ilość farby. Test przeprowadzono w oparciu

o normę ISO 2409 [261]. Wyniki przedstawiono w postaci zbioru zdjęć taśmy klejącej z pozostałą na niej oderwaną z podłoża taśmą klejącą (**Rys. 101**). Do obliczania ilości oderwanej z podłoża farby wykorzystano program Image Color Summarizer [262].



**Rys. 101.** Wyniki testu kratki dla malowanych podłoży PP po przygotowaniu za pomocą różnych technik obróbki

Im więcej farby pozostało na aktywowanym podłożu, tym metoda obróbki okazała się bardziej skuteczna w procesie malowania. Wyniki separacji kolorów za pomocą Image Color Summarizer przedstawiono w postaci wykresu (**Rys. 102**), do którego wzięto udział procentowy odcieni białego koloru z testów kratki.



Metoda obróbki	UV	O3	0	F	F2	AP	I	LP	K	H	CD	Cr	Pm	P
Ilość koloru białego [%]	19	19	34	42	43	44	46	57	62	74	84	90	97	98
Klasyfikacja ISO 2409	4	4	4	4	4	4	4	3	3	2	2	1	0	0

**Rys. 102.** U góry: Procentowy udział odcieni białego koloru po wykonaniu testu kratki na malowanych podłożach PP obrabianych różnymi metodami; u dołu: klasyfikacja ISO 2409

W tym badaniu, dwie metody wykazywały efekt odwrotny, powodowały zmniejszenie przyczepności polipropylenu: naświetlanie promieniowaniem UV oraz ozonowanie podłoża. Efekt ten wynika ze znacznego oczyszczenia podłoża ze związanych z nim środków migrujących na powierzchnię: plastyfikatorów, dodatków procesowych, talku. Substancje te są bardziej polarne niż samo podłoże PP, ukrywając jego rzeczywistą wartość SEP. Hipotezę tą potwierdzają wyniki pomiarów zanieczyszczeń za pomocą analizy EDX oraz swobodnej energii powierzchniowej. Dla obu tych metod uzyskano niską zawartość zanieczyszczeń oraz mniejszą wartość SEP niż dla próby zerowej.

Mycie rozpuszczalnikowe spowodowało wzrost przyczepności farby malarskiej względem oczyszczonego podłoża PP. W przypadku czyszczenia izopropanolem wzrost ten wyniósł 35%, natomiast przy myciu ksylenem aż 82%. Z kolei w badaniach wytrzymałościowych sprawdzających metodę klejenia metody te nie sprawdziły się. To sugeruje, że powierzchnia polipropylenu, poza tym, że poprzez mycie została oczyszczona z niektórych zanieczyszczeń, uległa również napęcznieniu, które zapoczątkowało migrację

składników farby w głąb polipropylenu i ich mechaniczne zakotwiczenie w podłożu. Różnica w skuteczności użycia ksylenu lub izopropanolu wynika z tego, że ksylen znajduje się wśród składników lakieru i dobrze zwilża powierzchnię polipropylenu, z kolei izopropanol mimo bardzo dobrego oczyszczenia, w niewielkim stopniu powoduje zwilżenie PP. W procesie klejenia ograniczeniem była ruchliwość kleju, który przyczepiony do taśmy klejącej nie mógł penetrować porów i zagłębień polipropylenu.

Podobne rezultaty uzyskano dla techniki chropowacenia powierzchni. W procesie malowania metoda ta spowodowała wzrost przyczepności farby do podłoża PP aż o 118%, z kolei z powodu braku ruchliwości kleju, w eksperymencie klejenia nie uzyskano wzrostu wytrzymałości na oddzieranie. Po procesie chropowacenia powierzchnia nie została oczyszczona, zatem nadal znajdowały się na niej składniki polarne luźno związane z podłożem. Powstały ponadto nowe zagłębienia i pory. Lakier na bazie ksylenu bardzo dobrze penetrował nowe zagłębienia w podłożu, wiążąc się podłożem za pomocą oddziaływań dyspersyjnych. Zwiększona powierzchnia kontaktu zapewniła dodatkowy wzrost oddziaływań co przełożyło się na większą efektywność malowania.

Niektóre techniki przygotowania powierzchni, jak aktywacja płomieniowa (F, F2), plazmowanie atmosferyczne (PA) i niskociśnieniowe (LP) wykazały znaczną delaminację powłoki adhezyjnej w teście kratki. Techniki te znane są ze zwiększania właściwości adhezyjnych polipropylenu w procesie malowania [235, 301]. Jednakże mnogość parametrów takich jak ilość paliwa, czas aktywacji, moc generatora i inne mogą znacznie zmienić skuteczność danej metody. W przypadku malowania, dobór właściwych parametrów może nie skutkować znacznym wzrostem przyczepności farby, co pokazują zbliżone wyniki uzyskane dla podłoży aktywowanych poprzez ręczne użycie płomienia (F) oraz automatyczne (F2).

Wśród metod wykorzystujących urządzenia automatyczne największą przyczepność farby malarskiej uzyskano dla wyładowań koronowych (CD). Technika ta odznaczała się również wysoką skutecznością w procesie klejenia. Dla metody wyładowań koronowych uzyskano również wyjątkowo gładką powierzchnię oraz wysoką wartość SEP. Można zatem stwierdzić, że wyładowania koronowe należały do najbardziej skutecznych automatycznych metod aktywacji powierzchni polipropylenu.

Metody chemiczne, wśród których znajdowały się zanurzanie w mieszaninie chromowej (Cr) oraz nakładanie primerów (P, Pm) okazały się najbardziej skuteczne w procesach malowania spośród badanych technik obróbki powierzchni polipropylenu. Użycie mieszaniny chromowej powoduje degradację utleniającą polipropylenu i wprowadzenie znacznej ilości

grup tlenowych. Połączenie utlenienia ze zwiększeniem powierzchni kontaktu wskutek chemicznego trawienia skutkowało adsorpcją fizyczną i następnie chemiczną warstwy klejowej. Z drugiej strony użycie primerów nie powoduje uszkodzenia podłoża; zamiast tego wzmacnia połączenie, zapewniając dodatkową warstwę ochronną na powierzchni polimeru. Efektywność malowania znacznie się poprawia niezależnie od typu użytego primera.

## 1.2. Podsumowanie i wnioski

Podłoża polipropylenowe charakteryzujące się samochodową fakturą poddano obróbce za pomocą 12 metod obróbki wstępnej. Każda z technik miała wyraźny wpływ na powierzchnię polipropylenu poprzez zmianę zwilżalności, usuwanie słabej warstwy granicznej, wprowadzanie grup tlenowych, chropowacenie czy promowanie dyfuzji łańcuchów polimerowych w celu wytworzenia stabilnej interfazy na styku podłoże – spoiwo.

Do oceny skuteczności tych technik wykorzystano sześć metod badawczych, z czego dwie to metody praktyczne, powszechnie stosowane w ocenie wytrzymałości połączeń klejowych w przemyśle motoryzacyjnym. Podsumowanie wszystkich badań przedstawiono w **Tabeli 58**. Wyniki pozytywne oznaczono znakiem „+”, wyniki dostateczne znakiem „±”, a wyniki niedostateczne znakiem „-”. Wskazania te odnoszą się do wyników uzyskanych dla każdej konkretnej metody obróbki powierzchni w porównaniu z próbką niepoddaną obróbce.

**Tabela 58.** Podsumowanie wyników porównania metod obróbki polipropylenu

Parametr	0	O3	UV	I	K	Cr	H	F	F2	CD	AP	LP	Pm	P
Wartość SEP	-	-	-	±	-	+	+	±	+	+	±	+	+	-
Tlen powierzchniowy	-	-	+	-	±	+	±	+	+	±	±	+	-	+
Oczyszczanie powierzchni	-	+	+	+	+	+	+	+	+	±	+	+	+	±
Chropowatość powierzchni	-	+	-	+	±	+	-	+	+	+	+	+	+	+
Proces klejenia	-	-	-	-	-	+	-	±	±	+	±	+	+	+
Proces malowania	-	-	-	-	±	+	±	-	-	±	-	±	+	+
<p>Znak „+” - wzrost danej charakterystyki w porównaniu z próbką niepoddaną obróbce (lub spadek w przypadku zanieczyszczeń i szorstkości).</p> <p>Znak „±” - niewielki wzrost (lub niewielkie zmniejszenie w przypadku chropowatości).</p> <p>Znak „-” - zmniejszenie aktualnej cechy (lub wzrost w przypadku zanieczyszczeń i chropowatości).</p>														

Badania pokazują, że metody powszechnie znane ze skuteczności zwiększania właściwości adhezyjnych nie zawsze spełniają to oczekiwanie. Pomimo uzyskania wysokiej zwilżalności w przypadku techniki aktywacji płomieniowej czy plazmowej, wykazały one

niewielką skuteczność podczas malowania podłoży polipropylenowych. Prawdopodobnie należałoby dokonać dokładnej optymalizacji w celu uzyskania zadowalających rezultatów.

Próbki aktywowane metodami automatycznymi (F, PA, LP, DC) charakteryzowały się utlenioną powierzchnią, zwiększoną składową polarną SEP i wytrzymałością w procesie klejenia. Jednak równocześnie z aktywacją automatyczną, zachodziła silna degradacja wierzchniej warstwy materiału. W przypadku zastosowania tych metod na cienkich obszarach części samochodowych mogłoby dojść do zmiany właściwości wytrzymałościowych tego obszaru lub przebicia materiału. W obecności silnych wyładowań elektrycznych w przypadku metod wyładowań koronowych (CD) i plazmowania niskociśnieniowego (LP) zaobserwowano wzrost zawartości azotu na powierzchni próbek. To sugeruje, że uformowały się nie tylko grupy tlenowe, ale także zawierające azot.

W badaniu porównano manualną (F) i automatyczną (F2) aktywację płomieniową. Uzyskano znaczną różnicę zwilżalności powierzchni (dla F  $\gamma_s^p = 3,5 \text{ mJ/m}^2$ ; dla F2  $\gamma_s^p = 20,5 \text{ mJ/m}^2$ ) oraz wzrost ilości tlenu powierzchniowego o 2,6% w przypadku metody automatycznej. Po optymalizacji powierzchnia stała się bardziej podatna na polarne składniki kleju co skutkowało wzrostem wytrzymałości połączeń klejowych względem próby zerowej do 49% dla F i 129% dla F2. Badanie pokazuje, że optymalizacja ma duże znaczenie w przypadku technik wykorzystujących automaty. Odpowiedni dobór parametrów takich jak np. odległość płomienia od aktywowanej powierzchni, dobór mieszanki paliwowej, szybkość przepływu paliwa, rodzaj palnika może znacznie wpłynąć na skuteczność tej metody w procesach malowania i klejenia. Można zauważyć również, że metoda aktywacji plazmą atmosferyczną, powszechnie znana ze zwiększania przyczepności polipropylenu, w tym badaniu odznaczała się małym wpływem na procesy malowania i klejenia.

Nakładanie gotowych podkładów adhezyjnych pozwala pominąć proces optymalizacji, zapewniając skuteczne klejenie i malowanie polipropylenu bez konieczności pracochłonnego i kosztownego doboru parametrów. Zastosowanie primerów skutkowało uzyskaniem najwyższych wyników wytrzymałościowych przy testowaniu połączeń klejowych oraz najmniejszej ilości oderwanej farby przy procesie malowania. Działanie primerów polega na międzymolekularnej dyfuzji łańcuchów polimerowych podkładu i podłoża a powstała interfeza utrzymuje się dzięki oddziaływaniom dyspersyjnym [20, 302]. Zdjęcia SEM i wyniki EDX pokazują również, że podkłady mogą pokryć nierówności powierzchni i nieusunięte zanieczyszczenia, działając również na powierzchni nieoczyszczonej. Metoda

nakładania podkładów adhezyjnych przy pracy manualnej nie wymaga zastosowania drogich maszyn ani pracochłonnej optymalizacji oraz nie niszczy materiału poddanego obróbce.

Podkłady na bazie składników chlorowanych są bardzo popularne w przemyśle. W badaniach pokazano, że zastosowanie podkładu niezawierającego chloru może dać podobne wyniki przyczepności, jednocześnie zmniejszając ilość substancji chlorowanych uwalnianych do środowiska.

Zanurzanie w mieszaninie chromowej dało obiecujące wyniki w testach malowania i klejenia, jednakże metoda ta powoduje znaczną degradację powierzchni, zmieniając jej pierwotny wygląd i geometrię. Ponadto substancje zawarte w mieszaninie chromowej mają działanie rakotwórcze, co powoduje wycofanie tej techniki obróbki z praktyki przemysłowej.

Kilka metod obróbki, które przyczyniły się do zmniejszenia chropowatości próbek wykazywały również zwiększone właściwości adhezyjne. Zależność tą zaobserwowano dla metody wyładowań koronowych (CD), plazmowania atmosferycznego i niskociśnieniowego (AP, LP) i nakładania primerów (P, Pm). W tym przypadku sztywna warstwa kleju znajdująca się na powierzchni taśmy łatwiej przylega do gładkiej powierzchni z powodu niskiej ruchliwości kleju.

Użycie taśmy klejącej ma pewnie ograniczenia – ruchliwość warstwy klejowej, tworzenie mniejszej ilości oddziaływań niż w przypadku kleju ciekłego. Wykazano, że metody, które były częściowo skuteczne podczas procesu malowania z użyciem farby (I, K, H) okazały się nieefektywne w procesie klejenia.

Do przemywania powierzchni polipropylenu zastosowano dwa rozpuszczalniki: izopropanol (I) i ksylen (K). Badanie EDX wykazało, że oba rozpuszczalniki dobrze oczyszczały powierzchnię polipropylenu. Jednak przemywanie ksylenem zwiększało chropowatość PP, podczas gdy dla izopropanolu skutek był odwrotny. Zwiększona chropowatość powierzchni i pęcznienie podłoża po czyszczeniu ksylenem doprowadziły do lepszych rezultatów adhezyjnych podczas sprawdzania przydatności tych metod w procesach malowania i klejenia.



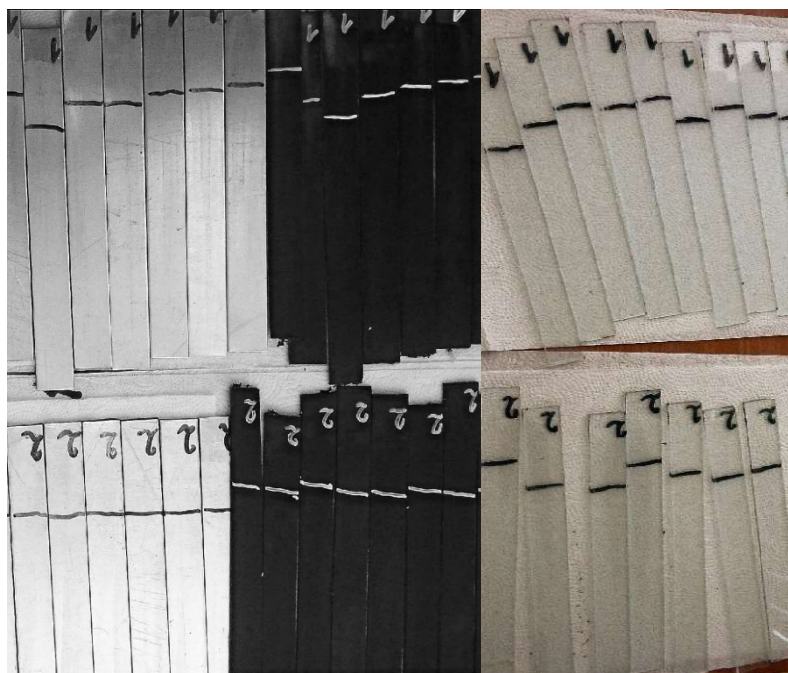
## 2. Zastosowanie primerów PP-g-MAH do innych podłoży

W rozdziale 1 porównawczej części pracy pokazano, że nakładanie primerów zarówno PP-g-MAH jak i chlorowanych jest jedną z najbardziej skutecznych metod zarówno przy malowaniu, jak i klejeniu polipropylenu. W tym eksperymencie przeprowadzono badania klimatyczne połączeń klejowych z udziałem primerów na 3 różnych podłożach: polipropylenie, szkle sodowym oraz aluminium. Stanowi to istotne znaczenie praktyczne, ponieważ jednym z jednym z produktów spółki Boryszew Automotive Plastics są przewody hamulcowe będące połączeniem rurek aluminiowych z gumą (**Rys. 103**).

Do celów porównawczych przygotowano dwie kompozycje primerów:

Primer 1) Komercyjny G-3003, polipropylen modyfikowany bezwodnikiem maleinowym o stopniu szczipienia 1,2%, stężenie 0,4% wag. w ksylene

Primer 2) Produkt syntezy nr 38, polipropylen modyfikowany metakrylanem glicydyłu o stopniu szczipienia 5,8%, stężenie 0,4% wag. w ksylene



**Rys. 102.** Primery nałożone na powierzchnie, od lewej: aluminium, polipropylenu, szkła

Primery na gorąco (100°C) nałożono na każdy rodzaj podłoża (**Rys. 102**) i po odparowaniu rozpuszczalnika, podłoża z warstwą podkładu adhezyjnego, łączono przy użyciu prasy hydraulicznej pod ciśnieniem 20 bar i w czasie 60 sekund. Dla każdej charakterystyki wykonano 5 powtórzeń. Połączenia klejowe bez starzenia zrywano po 30 dniach od

utworzenia złączy. Część próbek poddano dodatkowo starzeniu według normy VW TL 52018: a) na 240 godzin w 90°C, b) na 48 godzin w -40°C. Wyniki badań zebrano w formie **Tabeli 59**.

**Tabela 59.** Wyniki badań starzeniowych połączeń klejowych wykorzystujących primery niechlorowane

Podłoże	Primer 1)			Primer 2)		
	Bez starzenia	90°C 240h	-40°C 48h	Bez starzenia	90°C 240h	-40°C 48h
<b>Polipropylen</b>	51,20±4,31	28,57±1,88	38,36±0,85	53,20±1,56	39,50±0,87	54,60±0,69
<b>Szkło</b>	29,23±2,65	26,27±2,57	36,50±1,77	29,13±1,34	-	50,90±1,56
<b>Aluminium</b>	31,43±1,59	44,07±1,65	51,70±2,15	23,40±2,21	36,85±0,78	32,30±0,50

Primery niechlorowane, bez narażenia na warunki starzeniowe, odznaczają się wysoką aktywnością względem powierzchni polipropylenu, jednakże w przypadku szkła lub aluminium oddziałują słabiej.

Po zastosowaniu testów starzeniowych, połączenia z udziałem primeru 2) okazały się dużo bardziej wytrzymałe, w przypadku podłoży polipropylenowych i szklanych, osiągając w obydwu przypadkach, po 48 godzinach starzenia w -40°C, zniszczenie kohezyjne taśmy klejącej.

Połączenia adhezyjne wykonane z użyciem primeru 1) i aluminium po starzeniu uległy ustabilizowaniu a wytrzymałość na oddzieranie wzrosła.

Liu i współpracownicy [303] badali połączenia aluminium z polipropylenem zawierającym coraz większy dodatek PP-g-MAH. Zauważyli wzrost wytrzymałości połączeń aż do dodatku 20% PP-g-MAH a także formowanie się nanowłókien aluminiowych na styku faz PP-aluminium. Oznacza to, że mechanizm dyfuzyjny obejmuje nie tylko polimery. Wyniki przeprowadzonych w tym eksperymencie badań potwierdzają tę hipotezę. Wzrost wytrzymałości połączeń po zastosowaniu testów klimatycznych był widoczny w przypadku obu primerów dla podłoży szklanych i aluminiowych. Sugeruje to, że w niskiej temperaturze interfeza ulega stabilizacji wskutek obniżenia lepkości faz i zmniejszenia intensywności ruchów cząsteczkowych. Przeciwnie, w wysokiej temperaturze następuje zwiększenie intensywności ruchów cząsteczkowych, które może prowadzić do poszerzenia wspólnej dla obu materiałów interfazy.

Przeprowadzono również drugie doświadczenie, w którym sprawdzano działanie primerów niechlorowanych na kolejnych podłożach: PP (gładkie wykonane z PP Hostacom PPUX 9067), PC/ABS, PP/EPDM, aluminium, PMMA. Próbki polimerów wycięto z części samochodowych. PC/ABS z podstawy tablicy rejestracyjnej do Skody Superb, natomiast PP/EPDM i PMMA z elementów zderzaka do Tesla Model 3.

Jako primery zastosowano 4 kompozycje:

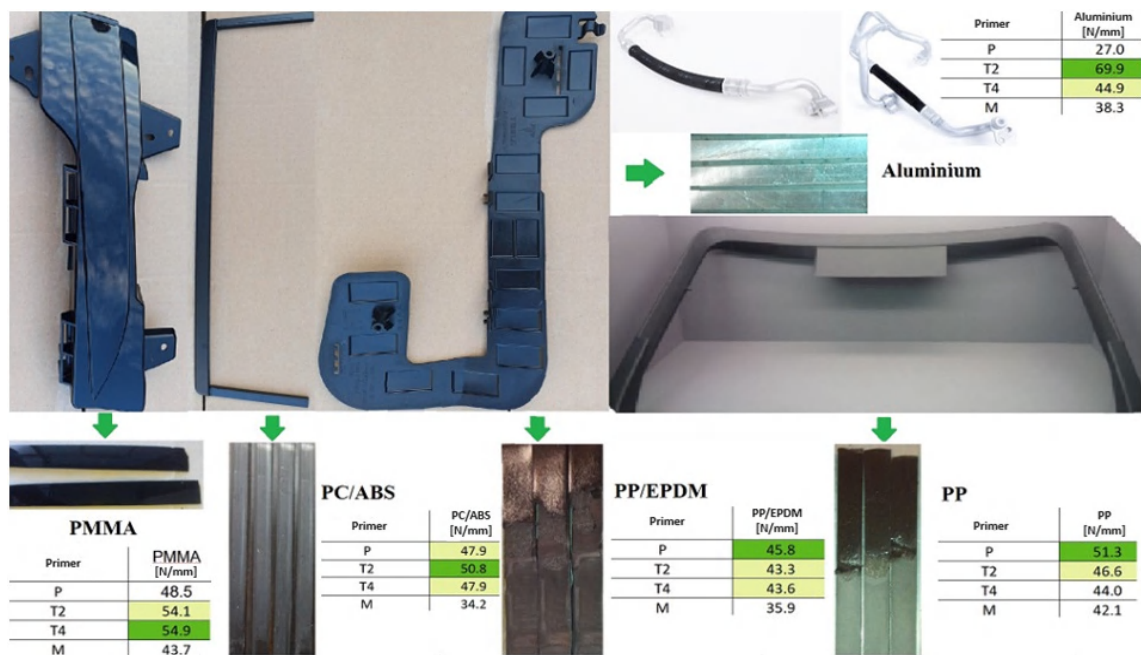
**M)** Polybond 1001N 0,1% wag.; Uraflex EU86X 2,5% wag., baza rozpuszczalnikowa metylocykloheksan 87,7%, octan n-butylu 9,7%.

**T2)** Epolene 43P 0,15% wag.; Uraflex EU86X 2,5% wag., baza rozpuszczalnikowa metylocykloheksan 73%, octan n-butylu 4,9%

**T4)** Polybond 1001N 0,15% wag.; Uraflex EU86X 2,5% wag., baza rozpuszczalnikowa toluen 97,4%

**P)** komercyjny primer Adhesion Promoter 4298UV

Każdy z tych primerów nakładano na zimno, w temperaturze pokojowej na kolejne podłoża. Podłoża z warstwą podkładu sklejało się z taśmą klejącą za pomocą prasy hydraulicznej, stosując nacisk 20 bar w czasie 60 sekund. W sumie przygotowano dla każdej charakterystyki po 3 powtórzenia testów wytrzymałościowych. Wyniki przedstawiono w postaci grafiki zawierającej wyjściowe części samochodowe, próbki po badaniach wytrzymałościowych oraz wyniki ułożone według podłoży (**Rys. 103**). Na obrazku największy wynik dotyczący danego podłoża zaznaczono na zielono natomiast drugi w kolejności na jasnozielono.



Rys. 103. Porównanie skuteczności primerów na różnych podłożach

Względem podłoży hydrofobowych, czyli PP i PP/EPDM najlepsze wyniki uzyskano dla komercyjnego podkładu adhezyjnego (P). Jednakże różnica między primerem T2 nie była duża i wynosiła jedynie 4,7 N/mm dla PP i 2,5 N/mm dla podłoży PP/EPDM.

W przypadku bardziej polarnych podłoży jak PC/ABS czy PMMA primer na bazie chlorowanych poliolefin jest mniej skuteczny niż primery oparte o substancje niechlorowane (o 2,9 N/mm przy PC/ABS i 6,4 N/mm przy PMMA). Spośród nich najlepiej sprawdza się primer PP-g-MAH o stopniu szczywienia 1,2% wag.

Jednakże największe różnice można zauważyć dla najbardziej hydrofilowego podłoża, czyli aluminium. W tym przypadku primer komercyjny nie sprawdził się, podczas gdy dla podkładu na bazie substancji niechlorowanych osiągnięto wysokie wyniki wytrzymałościowe.

### 3. Testy wytrzymałościowe na całych częściach samochodowych

Maflow Plastics Poland specjalizuje się w produkcji ścian grodziowych do samochodów VW Caddy 4 i Caddy 5. Polipropylenowe wypraski, w miejscu łączenia oczyszczane są izopropanolem i po odparowaniu rozpuszczalnika, powlekane primerem Adhesion Promoter 4298UV (**Rys. 104**).



**Rys. 104.** Etapy nakładania primeru (lewa strona) i taśmy klejącej (prawa strona)

Następnie w miejscu pokrycia podkładem adhezyjnym umieszcza się taśmę klejącą i po zdjęciu folii zabezpieczającej nakłada przymiar (**Rys. 104**) i szybę szklaną (**Rys. 105**). Całe połączenie zostaje utrwalone poprzez nacisk prasy hydraulicznej (**Rys. 105**).



**Rys. 105.** Etapy nakładania szyby szklanej (lewa strona) i docisku prasy hydraulicznej (prawa strona)

Ostatnim etapem jest kondycjonowanie części w stelażach przez okres przynajmniej 24 godzin, zanim zostaną wysłane do klienta.

Firma posiada własną maszynę wytrzymałościową, która pozwala na testy wdrożeniowe całych zmontowanych z szybą części (**Rys. 106**). Badania te są wymagane przez Volkswagen jako podstawowe testy dopuszczające części ruchu samochodowego (norma VW DIN 16742:2013-10).



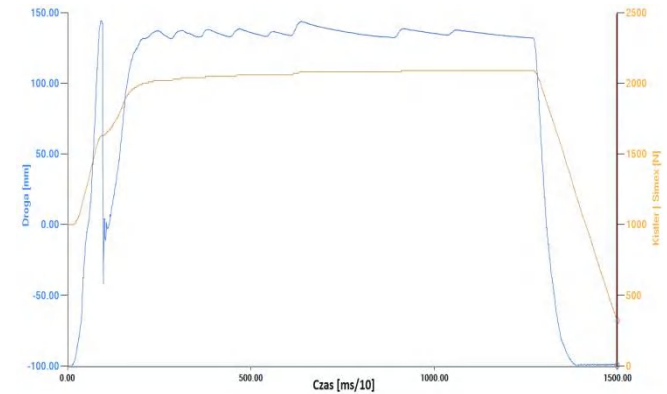
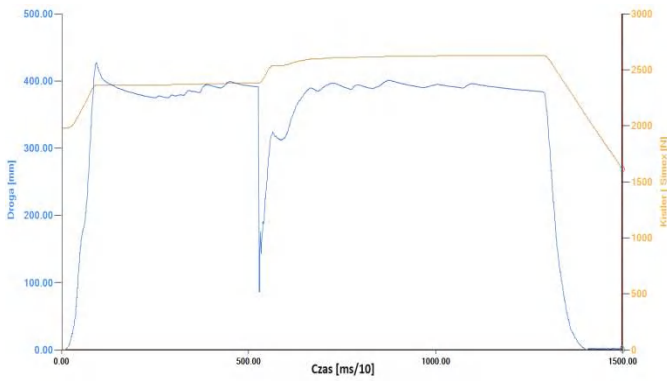
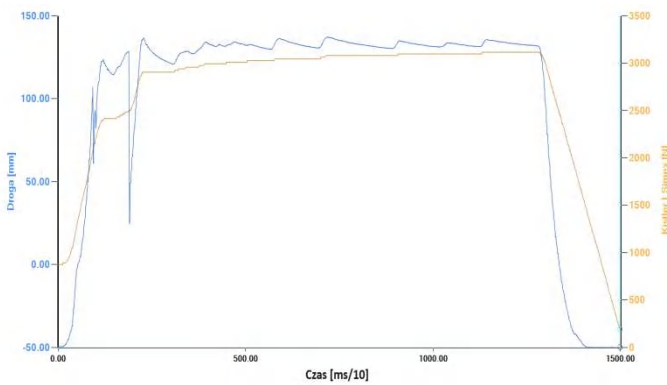
**Rys. 106.** Stanowisko badania całych części samochodowych przed badaniem i w trakcie

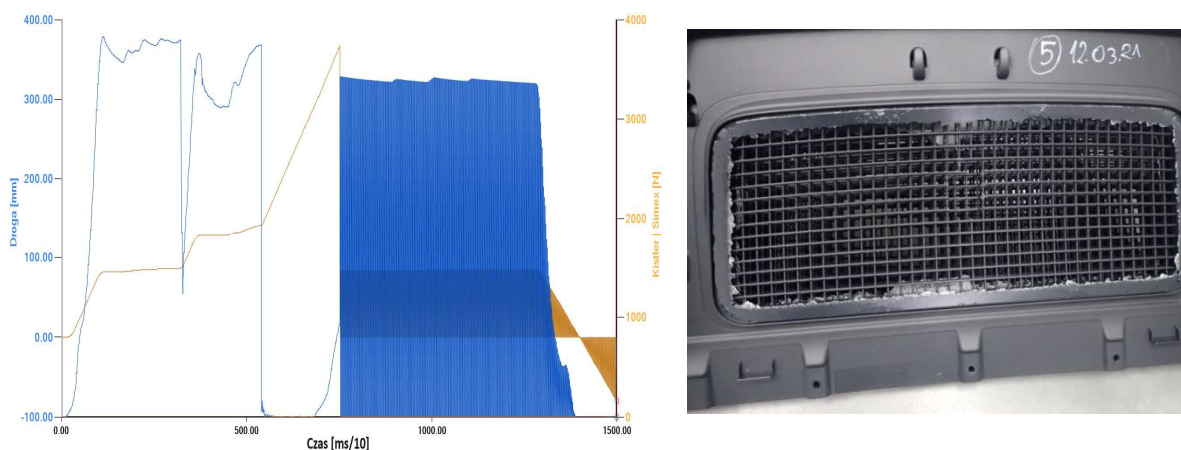
Badania wytrzymałościowe polegają na wypychaniu szklanej szyby za pomocą stalowego trzpienia o wymiarach 10 cm x 10 cm. Po zadaniu siły, utrzymywana jest ona przez czas 15 sekund. Etap wdrożeniowy jest zaakceptowany, jeżeli połączenie wytrzyma nacisk 2150 N/100 cm<sup>2</sup>. Podczas badań do pierwszego nacisku wybrano wyższy nacisk 2360 N/100 cm<sup>2</sup>, która stanowi wymaganą wartość powiększoną o bufor bezpieczeństwa. Wykonano cztery próby. Trzy z nich o numerach 1), 2), 3), przygotowano przy użyciu primera na bazie PP-g-MAH G-3003 0,4% wag. w ksylenie, który nakładano na gorąco (100°C). W ostatniej próbie nr 5) dla porównania użyto komercyjnego promotora adhezji Adhesion Promoter 4298UV. Przygotowano również próbę 4), jednakże nie zarejestrowano dla niej wyników i z tego powodu nie uwzględniono w badaniu.

Jeżeli połączenie adhezyjne wytrzymało zadane obciążenie, zwiększano wartość nacisku i powtarzano badanie przy kolejnym, większym, aż do wypchnięcia lub zniszczenia szyby. Wyniki wytrzymałościowe przedstawiono w **Tabeli 60** oraz w postaci wykresów zarejestrowanych przez program maszyny z najwyższego badanego nacisku dla danej części (**Rys. 107**). Obok wykresów umieszczono zdjęcia próbek po badaniach wytrzymałościowych.

**Tabela 60.** Wyniki testów wdrożeniowych primera na całych częściach samochodowych

Wartości siły nacisku [N]	Próba 1)	Próba 2)	Próba 3)	Próba 5)
2360	Wytrzymało	Zniszczenie szyby	Zniszczenie szyby	Wytrzymało
2550	Wytrzymało	-	-	Wytrzymało
2600	Wytrzymało	-	-	Wytrzymało
2801	Wytrzymało	-	-	Wytrzymało
3000	Wytrzymało	-	-	Wytrzymało
3200	Zniszczenie szyby	-	-	Wytrzymało
3400	-	-	-	Wytrzymało
3600	-	-	-	Zniszczenie szyby





**Rys. 107.** Wyniki badań wdrożeniowych podkładu adhezyjnego

Badania wdrożeniowe z użyciem primera na bazie PP-g-MAH przebiegły pomyślnie. Złącza klejowe osiągnęły wymaganą wytrzymałość, powiększoną dodatkowo o bufor bezpieczeństwa. Świadczą o tym próby 2) i 3), przy których można zaobserwować kohezyjne zniszczenie szyby szklanej.

W przypadku prób 1) i 5), połączenia klejowe osiągnęły znacznie wyższą wytrzymałość niż wymagana co oznacza, że granicę wytrzymałości złącza stanowi kohezyjna wytrzymałość szyby szklanej.

W przeciwieństwie do próby 5), w przypadku próby 1) u góry części nastąpiło adhezyjne oddzielenie taśmy klejącej, które świadczy o większej przyczepności uzyskiwanej dla chlorowanego primera



## VIII WNIOSKI

W ramach pracy doktorskiej podjęto się zadania rozwiązania problemu technologicznego w firmie Maflow Plastics Poland. Problem polegał na odklejaniu się szyb szklanych od ścian grodziowych wykonanych z polipropylenu. Szyby odklejały się w czasie jazdy, co stanowiło duże zagrożenie dla kierowcy i pasażerów.

Wśród pomysłów prowadzących do rozwiązania problemu, pojawiła się koncepcja zastąpienia Adhesion Promoter 4298UV innym primerem. Po testach porównawczych gotowych primerów trudno było znaleźć lepszy i z tego powodu zaproponowano stworzenie całkiem nowej kompozycji, która mogłaby być przydatna nie tylko przy tym projekcie, lecz również w innych zastosowaniach, w całej spółce Boryszew Automotive Plastics.

W celu usystematyzowania wiedzy na temat substancji używanych w podkładach adhezyjnych do poliolefin, przygotowano artykuł przeglądowy [216], który potwierdził, że kopolimery PP-g-MAH nie były jeszcze używane w tym celu. Dało to podstawę do przygotowania zgłoszenia patentowego [304], a następnie publikacji artykułu naukowego z analizy wytrzymałościowej połączeń klejowych z udziałem primerów PP-g-MAH [282]. W celu pokazania skuteczności podkładów adhezyjnych, porównano metodę nakładania primerów z innymi sposobami obróbki powierzchniowej takimi jak aktywacja plazmą niskociśnieniową i atmosferyczną, aktywacja płomieniowa, działanie mieszaniny chromowej, zastosowanie wyładowań koronowych [294]. Wśród tych metod nakładanie primerów okazało się metodą zwiększającą przyczepność polipropylenu w najwyższym stopniu, zarówno w procesie malowania jak i klejenia. Jedynie dla aktywacji chemicznej w mieszaninie chromowej oraz przy pomocy wyładowań koronowych udało się uzyskać zbliżone wyniki.

Badania potwierdziły, że polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH) może być dobrym zamiennikiem dla chlorowanych poliolefin w podkładach adhezyjnych. Już w pierwszych badaniach wytrzymałość osiągnięta dla komercyjnego primera na bazie chlorowanych poliolefin Adhesion Promoter 4298UV (53,1 N) była zbliżona do wytrzymałości primera PP-g-MAH (49,6 N). Ponadto primer oparty o substancje niechlorowane działa w bardzo niskim zakresie stężeń. W badaniach już przy stężeniu zaledwie 0,10% wag. osiągnięto wytrzymałość kohezyjną połączeń PP/primer/taśma klejąca (**Rys. 103**).

Zauważono silną korelację między temperaturą nakładania primera a osiąganymi wynikami badań wytrzymałościowych. Przy nakładaniu na zimno, w temperaturze pokojowej

uzyskano wytrzymałość 24,3 N/mm, podczas gdy ten sam primer nakładano na gorąco (100°C) osiągnięto wytrzymałość kohezyjną taśmy przy 53,9 N/mm. Podobnie dużą rozbieżność zaobserwowano przy używaniu różnych rozpuszczalników np. jeśli rozpuszczalnikiem PP-g-MAH była dekalina, uzyskano wyniki badań wytrzymałościowych średnio 45,19 N/mm, podczas gdy użycie do tego celu tetrachloroetanu skutkowało osłabieniem złącz (średnio 37,27 N/mm). Zależności te wskazują, że połączenia klejowe z udziałem primera PP-g-MAH powstają poprzez dyfuzyjne mieszanie łańcuchów polimerowych podłoża i primera.

W celu zwiększenia wytrzymałości próbek klejowych dodawano do primerów żywice pomocnicze. Spośród badanych polimerów żywica poliuretanowa UraflexEU86 okazała się jedyną zwiększającą w znacznym stopniu wytrzymałość połączeń klejowych, także przy nakładaniu primera na zimno. Po odpowiednim doborze zawartości tej żywicy oraz rozpuszczalnika, osiągnięto znaczny wzrost przyczepności polipropylenu przy nakładaniu primerów na zimno (**Rys. 103**).

Osobną częścią doktoratu była chemiczna modyfikacja polipropylenu. Chemiczną funkcjonalizację prowadzono za pomocą różnych metod: szczepienie kwasem akrylowym, metakrylanem glicydyli, bezwodnikiem ftalowym i maleinowym, sulfonowanie, hydroliza czy próby otwarcia pierścienia epoksydowego. Pod względem adhezyjnym spośród produktów reakcji wyróżniały się polimery szczepione w niewielkim stopniu metakrylanem glicydyli (5,8% wag.) oraz styrenem (5,4% wag.). Wraz ze zwiększeniem polarności polipropylenu, zmniejszała się skuteczność podkładów adhezyjnych co było szczególnie widoczne w polimerach modyfikowanych kwasem akrylowym.

Primery PP-g-MAH wykorzystano w celu sprawdzenia ich działania na innych podłożach. Wykazano, że w przeciwieństwie do podkładów chlorowanych, zwiększają przyczepność zarówno materiałów hydrofobowych (PP, PP/EPDM, PC/ABS, PMMA), jak i hydrofilowych (szkło, aluminium).

Zwieńczeniem prac wdrożeniowych były testy adhezyjne na całych, zmontowanych częściach samochodowych według normy VW DIN 16742:2013-10. Testy te wykonywane są w celu dopuszczenia części samochodowych do dalszego montażu. Dla części przygotowanych z udziałem primera PP-g-MAH uzyskano wytrzymałość 3200 N, podczas gdy wymaganiem klienta było uzyskanie wytrzymałości o 1000 N mniejszej, czyli 2150 N.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] GUS, Rocznik Statystyczny Przemysłu 2022, **2022**, s: 70-72. [dostęp 17.02.2024].
- [2] Plastics – the Facts 2019. „An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics Europe (the Association of Plastics Manufacturers in Europe) and EPRO (the European Association of Plastics Recycling and Recovery Organizations)”, **2019**.
- [3] G. Klink, O. Wadivkar, G. Roulloux, B. Znojek. „Plastics. The Future for Automakers and Chemical Companies”, A. T. Kearney Korea LLC, **2012**, s: 1-8.
- [4] A. Beevers, T. Norris. „The Use of Primers in Bonding Polypropylene” w Adhesion 15, ed: K. W. Allen, Dordrecht, Springer, **1991**, s: 58-68.
- [5] C. C. Berndt, C. K. Lin. „Measurement of adhesion for thermally sprayed materials”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1993**, 7(12): 1235-1264.
- [6] F. Deflorian, L. Fedrizzi. „Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1999**, 13(5): 629-645.
- [7] D. S Rimal, L. P. Demejo, R. C. Bowen. „Mechanics of particle adhesion”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1994**, 8(11): 1333-1355.
- [8] Z. Mirski, T. Piwowarczyk. „Podstawy klejenia, kleje i ich właściwości”, *Przegląd Spawalnictwa*, **2008**, 8: 12-21.
- [9] M. Żenkiewicz. „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa **2000**, ISBN : 8320425476.
- [10] K. L. Mittal. „Handbook of Adhesive Technology Second Edition, Revised and Expanded”, ed: A. Pizzi, Marcel Dekker, New York, **2003**, ISBN: 0-8247-0806-7, s: 65-73.
- [11] K. L. Mittal. „Adhesion measurement of thin films”, *Electr. Sci. Technol.*, **1976**, 3: 21-42.
- [12] S. Paul. „Painting of plastics: New challenges and possibilities”, *Surf. Coat. Internat. Part B: Coat. Trans.*, **2002**, 85(2): 79-168.
- [13] R. J Good. „Intermolecular and interatomic forces”, ed: R. L. Patrick, Marcel Dekker, New York, **1967**, 1(2): 9-68.
- [14] L. H. Sharpe, H. Schonhorn. „Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints”, *Amer. Chem. Soc.*, **1964**, 43(12): 189-201.
- [15] D. Ungureanu. „The adhesion theories applied to adhesively bonded joints of fiber reinforced polymer composite elements”, *Bul. Inst. Polit. Iasi*, **2016**, 62(66): 37-45.
- [16] I. Krawczyk-Kłys, I. Jaruga. „Właściwości adhezyjne powierzchni”, *Technol. Jak. Wyrob.*, **2014**, 59: 28-35.

- [17] J. W. Bain, D. G. Hopkins. „On Adhesives and Adhesive Action”, *J. Phys. Chem.*, **1925**, 29(2): 188-204.
- [18] E. M. Petrie. „Handbook of Adhesives and Sealants”, Stany Zjednoczone Ameryki, The McGraw-Hill Companies, **2000**, ISBN: 0-07-049888-1, s: 59-65.
- [19] A. Rudawska. „Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych”, Politechnika Lubelska, Lublin, **2013**, ISBN: 978-83-63569-26-6, s: 13-20.
- [20] S. S. Voyutskii, V. L. Vakula. „The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion”, *J. App. Polym. Sci.*, **1963**, 7(2): 475-491.
- [21] H. W. Kammer. „Adhesion between polymers. Review”, *Acta Polym.*, **1983**, 34(2): 112-118.
- [22] R. M. Vasenin. „Adhesion pressure in the diffusion theory of the adhesion of polymers”, *Adhes. Polym.*, **1962**, 3(4): 608-615.
- [23] B. V. Derjaguin, N. A. Krotova. „Adhesion”, *Acad. Sci. USSR*, **1949**, 240.
- [24] J. T. Dickson, L. C. Jensen, S. Lee, L. Scudiero, S. C. Langford. „Fracto-emission and electrical transients due to interfacial failure”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1994**, 8(11): 179-204.
- [25] R. G. Horn, O. T. Smith. „Contact electrification and adhesion between dissimilar materials”, *Science*, **1992**, 256(5055): 362-364.
- [26] L. A. Dobrzański, A. D. Dobrzańska-Danikiewicz. „Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich”, Politechnika Śląska, Gliwice, **2011**, ISBN: 83-89728-93-1, s: 215; 346-347.
- [27] C. W. Extrand. „A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis”, *J. Coll. Inter. Sci.*, **1998**, 207(1): 11-19.
- [28] J. J. Bikerman. „The Science of Adhesive Joints”, Acad. Press, New York, **1961**, ISBN: 9781483267739.
- [29] H. Schonhorn, R. H. Hansen. „Surface treatment of polymers for adhesive bonding”, *J. App. Polym. Sci.*, **1967**, 11(8): 1461-1474.
- [30] H. Schonhorn, F. W. Ryan. „Surface crosslinking of polyethylene and adhesive joint strength”, *J. App. Polym. Sci.*, **1974**, 18(1): 235-243.
- [31] M. González-Martín, L. Labajos-Broncano, B. Jańczuk, J. M. Bruque. „Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents”, *J. Mater. Sci.*, **1999**, 34(1): 5923–5926.

- [32] A. Rudawska. „Przygotowanie powierzchni do klejenia wybranych materiałów konstrukcyjnych”, Politechnika Lubelska, Lublin, **2017**, ISBN: 978-83-7947-247-5, s: 34; 117-120.
- [33] T. Young. „An Essay on the Cohesion of Fluids”, *Philos. Trans. R. Soc.*, **1805**, 95: 65-87.
- [34] S. A. McCarthy. „Dynamic contact angle analysis and its application to paste PVC product”, *Polimery*, **1998**, 43(5): 314-320.
- [35] S. Vedantam, M. V. Panchagnula. „Constitutive modeling of contact angle hysteresis”, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 321(2): 393-400.
- [36] P. A. Thompson, W. B. Brinckerhoff, M. O. Robbins. „Microscopic studies of static and dynamic contact angles”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1993**, 7(6): 535-554.
- [37] R. W. Wenzel. „Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water”, *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, 28(8): 988-994.
- [38] D. Y. Kwok, A. W. Neumann. „Contact angle measurement and contact angle interpretation”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 81(3): 167-249.
- [39] Z. Xu, H. J. Masliyah. „Contact angle measurement on oxide and related surfaces, w Encyclopedia of Surface and Colloid Science”, ed: A. Hubbard, New York, Marcel Dekker, **2002**, ISBN: 978-0849396151, s: 1228 – 1241.
- [40] M. K. Niedźwiedz. „Zwilżalność warstw  $Al_2O_3$  kształtowanych do zastosowań tribologicznych” (rozprawa doktorska, **2021**), Uniwersytet Śląski w Katowicach, Sosnowiec, s.: 31-33.
- [41] R. A. Hayes, A. C. Robinson, J. Ralston. „A Wilhelmy technique for the rapid assessment of solid wetting dynamics”, *Langmuir*, **1994**, 10(8): 2850 – 2852.
- [42] F. M. Fowkes. „Donor-acceptor interactions at interfaces”, *J. Adhesion*, **1972**, 4(2): 155-159.
- [43] F. M. Fowkes. „Attractive forces at interfaces”, *Ind. Eng. Chem.*, **1964**, 56(12): 40-52.
- [44] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury. „The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in „hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces”, *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, 111(2):378-390.
- [45] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury. „Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles”, *Langmuir*, **1988**, 4(4): 884-891.
- [46] H. T. Phan, N. Carney, P. Marty, S. Colasson, J. Gavillet. „How does surface wettability influence nucleate boiling?”, *C. R. Mécanique*, **2009**, 337(5): 251-259.

- [47] D. K. Owens, R. C. Wendt. „Estimation of the surface free energy of polymers”, *J. App. Polym. Sci.*, **1969**, 13(8): 1741-1747.
- [48] S. Wu. „Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion”, *J. Adhesion*, **1973**, 5(1): 39-55.
- [49] S. Wu. „Polymer Interfaces and Adhesion”, New York, Marcel Dekker, **1982**.
- [50] W. A. Zisman. „Influence of constitution on adhesion”, *Ind. Eng. Chem.*, **1963**, 55(10): 18-38.
- [51] W. A. Zisman. „Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution”, *ACS Adv. Chem.*, **1961**, 43: 1-51.
- [52] D. Li, A. W. Neumann. „A reformulation of the equation of state for interfacial tensions”, *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, 137(1): 304-307.
- [53] Plasmatreat GmbH, Steinhagen, Niemcy, <https://tiny.pl/d15q1> [dostęp 09.06.2024]
- [54] R. J. Good, L. A. Girifalco. „A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data”, *J. Phys. Chem.*, **1960**, 64(5): 561-565.
- [55] J. R. Dann. „Forces involved in the adhesive process: I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids”, *J. Colloid Interface Sci.*, **1970**, 32(2): 302-320.
- [56] E. W. Fawcett, R. O. Gibson. „The influence of pressure on a number of organic reactions in the liquid phase”, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 0: 386-395.
- [57] L. Trossarelli, V. Brunella. „Polyethylene: discovery and growth”, UHMWPE Meeting; Uniwersytet Turyński, Włochy, **2003**, s: 8-13.
- [58] J. P. Hogan, R. L. Banks. „History of Crystalline Polypropylene”, w *History of Polyolefins*, ed.: R. B. Seymour, T. Cheng, Dordrecht, Springer Dordrecht, **1986**, ISBN: 978-90-277-2128-0, s: 103-115.
- [59] W. Sikorski. „Kaloryczność paliw niekonwencjonalnych”, *Energia i recykling*, **5/2019** (17): 30-33.
- [60] M. Al-Ali AIMa'adeed, I. Krupa. „Polyolefin Compounds and Materials”, ed.: S. Kalia, Switzerland, Springer International Publishing, **2016**, ISBN 978-3-319-25982-6, s: 109-149, 207-208, 212-215.
- [61] M. Aldissi, R. Liepins. „Synthesis of Soluble Conducting Polymers: Polyacetylenes and Polyaromatics”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 4: 255-256.

- [62] R. Sadiku, D. Ibrahim, O. Agboola, S. J. Owonubi, V. O. Fasiku, W. K. Kupolati i inni. „Automotive components composed of polyolefins” w *Polyolefin Fibres (Second Edition)*, ed: S. C. O. Ugbolue, Elsevier, **2017**, s: 449-496.
- [63] H. A. Maddah. „Polypropylene as a Promising Plastic: A Review”, *Am. J. Polym. Sci.*, **2016**, 6(1): 1-11.
- [64] H. G. Karian. „Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites”, ed.: D. E. Hudgin, New York, Marcel Dekker, **1999**, ISBN: 0-8247-1949-2, s: 237-270, 499-545.
- [65] M. Olejnik. „Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie”, *Techn. Wyrob. Włók.*, **2008**, 16(3/4): 67-74.
- [66] R. Goyal, M. Sharma, U. K. Amberiya. „Innovative Nano Composite Materials and Applications in Automobiles”, *Int. J. Eng. Res. Technol.*, **2014**, 3(1): 3001-3009.
- [67] M. Żenkiewicz. „Modyfikacja właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej folii polietylenowej metodą wyładowań niezupełnych”, (rozprawa habilitacyjna, **1990**), Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, nr 1051, *Mechanika Z.* 98, s: 19, 24-27.
- [68] D. M. Brewis, I. Mathieson. „Adhesion and Bonding to Polyolefins”, Shawbury, Rapra Technology Ltd., **2002**, ISBN 978-1-85957-323-5, s: 4-7.
- [69] J. R. Hall, C. A. L. Westerdahl, A. T. Devine, M. J. Bodnar. „Activated Gas Plasma Surface Treatment of Polymers for Adhesive Bonding”, *J. App. Polymer Sci.*, **1969**, 13: 2085-2096.
- [70] D. M. Brewis. „Adhesion to polymers: how important are weak boundary layers?”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **1993**, 13(4): 250-256.
- [71] M. Troughton. „Handbook of Plastics Joining 2nd Edition: A Practical Guide”, Stany Zjednoczone Ameryki, William Andrew Inc., **2008**, ISBN: 978-0-8155-1581-4 s: 146, 149-162.
- [72] T. Schuman, S. F. Thames. „Coating solvent effects producing adhesion to molded plastic parts”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2005**, 19(13-14): 1207-1235.
- [73] Y. Ma, M. A. Winnik, P. V. Yaneff, R. A. Ryntz. „Surface and Interface Characterization Of Chlorinated Polyolefin Coated Thermoplastic Polyolefin”, *JCT Research*, **2005**, 2: 407-416.
- [74] J. S. Mackie, A. Rudin. „Electron Microscopy of Solvent-Etched Polyethylene Surfaces”, *J. Polym. Sci.*, **1961**, 49(152): 407-417.
- [75] F. P. Reding, E. R. Walter. „An Electron Microscope Study of the Growth and Structure of Spherulites in Polyethylene”, *J. Polym. Sci.*, **1959**, 38(133): 141-155.

- [76] C. Barul, A. Fayosse, M. Carton, C. Pilorget, A. S. Woronoff, I. Stucker. „Occupational exposure to chlorinated solvents and risk of head and neck cancer in men: a population-based case-control study in France”, *J. Environ. Health*, **2017**, 16(1): 1-12.
- [77] H. L. Brannon. „The Development of Novel Adhesion Promoters”, (rozprawa doktorska, **2014**), University of Birmingham, Birmingham, United Kingdom, s: 279-285.
- [78] G. Z. Whitten, J. P. Cohen, T. C. Meyers. „The Ozone Formation Potential of 1-Bromo-Propane”, *Techn. Paper.*, **2003**, 53(3): 262-272.
- [79] M. Doble, A. K. Kruthiventi. „CHAPTER 5 - Alternate Solvents” w „Green Chemistry and Engineering”, **2007**, ISBN: 978-0-12-372532-5 s: 93-104.
- [80] J. B. Durkee. „Cleaning with Solvents: Science and Technology”, Oxford, Elsevier, **2014**, ISBN: 9781455731619, s: 133-142.
- [81] D. E. Packham. „Handbook of Adhesion Second Edition”, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd., **2005**, ISBN-13 978-0-471-80874-9 (HB), s: 102.
- [82] A. M. G. Pinto, A. G. Magalhães, F. G. da Silva, A. P. M. Baptista. „Shear strength of adhesively bonded polyolefins with minimal surface preparation”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2008**, 28: 452-456.
- [83] N. Encinas, M. Pantoja, J. Abenojar, M.A. Martínez. „Control of wettability of polymers by surface roughness modification”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2010**, 24(11-12): 1869-1883.
- [84] N. Encinas, J. Abenojar, M. A. Martinez. „Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface modifications”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2012**, 33: 1-6.
- [85] S. Bhowmik, P. K. Ghosh, S. Ray. „Surface Modification of HDPE and PP by Mechanical Polishing and DC Glow Discharge and Their Adhesive Joining to Steel”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102(2): 1959-1967.
- [86] S. L. Favaro, A. F. Rubira, E. C. Muniz, E. Radovanovic. „Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO<sub>4</sub>/HCl solutions”, *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, 92: 1219-1226.
- [87] L. E. Perrins. „The Mechanism for the Adhesion of Electroplate to Propylene Copolymer”, *Int. J. Surf. Eng. Coat.*, **1972**, 50(1): 38-45.
- [88] M. S. Silverstein, O. Breuer. „Wettability and flotation of etched ultrahigh molecular weight polyethylene fibres”, *Polymer*, **1993**, 34(16): 3421-3427.
- [89] C. Fonseca, J. M. Pereña, J. G. Fatou, A. Bello. „Sulphuric acid etching of polyethylene surfaces”, *J. Mater. Sci.*, **1985**, 20: 3283-3288.



- [90] D. M. Brewis. „Pretreatments of Hydrocarbon and Fluorocarbon Polymers”, *J. Adhes.*, **1992**, 37(1-3): 97-107.
- [91] D. S. Bag, S. N. Ghosh, S. Maiti. „Surface modification and evaluation of polyethylene film”, *Euro. Polym. Sci.*, **1998**, 34(5-6): 855-861.
- [92] L. Akand, M. Yang, X. Wang. „Effectiveness of chemical treatment on polypropylene fibers as reinforcement in pervious concrete”, *Constr. Build. Mater.*, **2018**, 163: 32-39.
- [93] A. R. Tehrani, A. M. Shoushtari, R. M. Malek, M. Abdous. „Effect of chemical oxidation treatment on dyeability of polypropylene”, *Dyes Pigm.*, **2004**, 63: 95-100.
- [94] M. Azimi, E. Asselin. „Chemical oxidation of high-density polyethylene: Surface energy, functionality, and adhesion to liquid epoxy”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(39): 1-14.
- [95] P. Blais, D. J. Carlsson, G. W. Csullog, D. M. Wiles. „The chromic acid etching of polyolefin surfaces, and adhesive bonding”, *J. Colloid Interface Sci.*, **1974**, 47(3): 636-649.
- [96] A. P. Kharitonov. „Practical applications of the direct fluorination of polymers”, *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 103(2): 123-127.
- [97] R. E. Banks, J. C. Tatlow. „Synthesis of C-F bonds: the pioneering years, 1835 – 1940”, *J. Fluor. Chem.*, **1986**, 33(1-4): 71-108.
- [98] A. P. Kharitonov, L. N. Kharitonova. "Surface modification of polymers by direct fluorination: A convenient approach to improve commercial properties of polymeric articles”, *Pure Appl. Chem.*, **2009**, 81(3): 451-471.
- [99] O. Iguerb, S. Demoustier-Champagne, J. Marchand-Brynaert, D. Daoust, M. Sclavons, J. Devaux. „Modification of Polyolefin Films Surface with Sodium Hypochlorite”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100(2): 1184-1197.
- [100] L. G. Beholz, C. L. Aronson, A. Zand. „Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acidic media”, *Polymer*, **2005**, 46(13): 4604-4613.
- [101] S. S. Stivala, B. R. Jadrnicek. „The Iron Salt-Catalyzed Autoxidation of Atactic Polypropylene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15(9): 2185-2197.
- [102] Y. Kamiya. „Autoxidation of Polypropylene Catalyzed by Cobalt Salt in the Liquid Phase”, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **1968**, 6(9): 2561-2572.
- [103] D. Bandopadhyay, A. Tarafdar, A. B. Panda, P. Pramanik. „Surface Modification of Low-Density Polyethylene Films by a Novel Solution Base Chemical Process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92(5): 3046-3051.
- [104] D. E. Bergbreiter, N. White, J. Zhou. „Modification of Polyolefin Surfaces with Iron Cluster Oxidants”, *J. Polym. A Polym. Chem.*, **1992**, 30(30): 389-396.

- [105] D. M. Brewis, R. H. Dahm. „A review of electrochemical pretreatments of polymers”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2001**, 21(5): 397–409.
- [106] D. M. Brewis, R. H. Dahm, I. Mathieson. „A new general method of pretreating polymers”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**, 16: 93-95.
- [107] S. Mokhtari, F. Mohammadi, M. Nekoomanesh. „Effect of process parameters on the concentration, current efficiency and energy consumption of electro-generated silver (II).”, *Chem. Pap.*, **2015**, 69: 1219–1230.
- [108] W. Urbaniak-Domagala. „Pretreatment of Polypropylene Films for the Creation of Thin Polymer Layers, Part 1: The Use of Chemical, Electrochemical, and UV Methods”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 122(3): 2071-2080.
- [109] S. Mokhtari, F. Mohammadi, M. Nekoomanesh. „Surface modification of PP-EPDM used in automotive industry by mediated electrochemical oxidation”, *Iran Polym. J.*, **2016**, 25(3): 309-320.
- [110] D. F. Williams, M.-L. Abel, E. Grant, J. F. Watts. „Flame Treatment of Polypropylene: A Study by Electron and Ion Spectroscopies”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2015**, 63: 26-33.
- [111] I. Sutherland, D. M. Brewis, R. J. Health, E. Sheng. „Modification of polypropylene surfaces by flame treatment”, *Surf. Interface Anal.*, **1991**, 17(7): 507-510.
- [112] E. Papirer, D. Y. Wu, J. Schultz. „Adhesion of flame-treated polyolefins to styrene butadiene rubber”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1993**, 7(4): 343-362.
- [113] T. R. S. Hayden, D. J. Petrykowski, A. Sanchez, S. P. Nigam, C. Lapointe i inni. „Characterization of OH, H<sub>2</sub>O, and temperature profiles in industrial flame treatment systems interacting with polymer films”, *Proc. Combust. Inst.*, **2019**, 37(2): 1571-1578.
- [114] S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli, L. Piergiovanni. „The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers: A review”, *Polym.*, **2010**, 51(16): 3591-3605.
- [115] C-M. Chan. „Polypropylene: An A-Z Reference. Surface treatment of polypropylene by corona discharge and flame”, ed: J. Karger-Kocsis, Dordrecht, Springer Netherlands, **1999**, ISBN: 9789401144216, s: 800-805.
- [116] S. Farris, S. Pozzoli, S. La Vecchia, P. Biagioni, C. L. Bianchi, L. Piergiovanni. „Mapping physicochemical surface modifications of flame-treated polypropylene”, *EXPRESS Polym Lett.*, **2014**, 8(4): 256-266.
- [117] M. Strobel, M. C. Branch, M. Ulsh, R. S. Kapaun, S. Kirk, Ch. S. Lyones. „Flame surface modification of polypropylene film”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1996**, 10(6): 515-539.

- [118] F. Garbassi, E. Occhiello, F. Polato, A. Brown. „Surface effect of flame treatments on polypropylene”, *J. Mater.Sci.* **1987**, 22: 1450-1456.
- [119] E. Sheng, I. Sutherland, D. M. Brewis, R. J. Heath, R. H. Bradly. „Surface studies of polyethylene modified by flame treatment”, *J. Mater. Chem.*, **1994**, 3: 487-490.
- [120] E. Sheng, I. Sutherland, D. M. Brewis, R. J. Heath. „Effects of Flame Treatment on Propylene-Ethylene Copolymer Surfaces”, *Surf. Inter. Anal.*, **1992**, 19(1-12): 151-156.
- [121] D. Briggs, D. M. Brewis, M. B. Konieczko. „X-ray photoelectron spectroscopy studies of polymer surfaces- part 3: flame treatment of polyethylene”, *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14: 1344–1348.
- [122] C. S. Alexander, M. C. Branch, M. Strobel, M. Ulsh, N. Sullivan, T. Vian. „Application of ribbon burners to the flame treatment of polypropylene films”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2008**, 34(6): 696-713.
- [123] M. Strobel, V. Jones, Ch. S. Lyons, M. Ulsh, M. J. Kushner, R. Dorai, M. C. Branch. „A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films”, *Plasmas Polym.*, **2003**, 8(1): 61-95.
- [124] J. Song, U. Gunst, H. F. Arlinghaus, G. J. Vancso. „Flame treatment of low-density polyethylene: Surface chemistry across the length scales”, *App. Surface Sci.*, **2007**, 253: 9489-9499.
- [125] C. Stroud, M. C. Branch, T. Vian, N. Sullivan, M. Strobel, M. Ulsh. „Characterization of the thermal and fluid flow behavior of industrial ribbon burners”, *Fuel* 87, **2008**, 87: 2201-2210.
- [126] R. A. Wolf. „Surface modification techniques for optimizing adhesion to automotive plastics”, Society of Plastics Engineers - EUROTEC 2011 Conference Proceedings, **2005**, s: 1-7.
- [127] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, R. Brynolf, P. J. Pigram. „Surface properties of polypropylene following a novel industrial surface-treatment process”, *Surf. Inter. Anal.*, **2008**, 40(11): 1454-1462.
- [128] A. Holländer, S. Mancinelli. „New opportunities for roll-to-roll functionalization of polymer films” w „Vakuum in Forschung und Praxis”, ed.: L. Kleinen, Weinheim, Wiley-VCH, **2022**, 34(4): 43-46.
- [129] D. K. Hall. „Factors affecting adhesion to polyolefins”, (rozprawa doktorska, **1994**), Loughborough, Loughborough University, s.: 128.

- [130] R. M. Podhajny, C. R. M. Podhajny. „Corona Treatment of Polymeric Films”, *J. Plast. Film Sheeting*, **1988**, 4(3): 177-188.
- [131] W. Siemens. „Über die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen”, *Poggendorff's Ann. Phys. Chem.*, **1857**, 102(66): 82-127.
- [132] G. W. Traver. „Method of conditioning polyethylene surfaces for the adhesion of materials coated thereon and resulting product”, Patent Amerykański US3018189A, **1962**.
- [133] G. W. Traver. „Apparatus for method of conditioning plastic surfaces”, Patent Amerykański US3113208, **1963**.
- [134] M. Żenkiewicz, S. Lutomirski. „Budowa i eksploatacja urządzeń do aktywacji folii tworzywowych”, *Polimery*, **2001**, 46(4): 244-251.
- [135] S.-J. Park, J.-S. Jin. „Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film”, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 236(1): 155-160.
- [136] I. Novak, V. Pollak, I. Chodak. „Study of Surface Properties of Polyolefins Modified by Corona Discharge Plasma”, *Plasma Process. Polym.*, **2006**, 3(4-5): 355-364.
- [137] I. Sutherland, R. P. Popat, D. M. Brewis, R. Calder. „Corona Discharge Treatment of Polyolefins”, *J. Adhes.*, **1994**, 46(1-4): 79-88.
- [138] N. Sellin, J. S. de C. Campos. „Surface Composition Analysis of PP Films Treated by Corona Discharge”, *Mater. Res.*, **2003**, 6(2): 163-166.
- [139] M. Pascual, O. Calvo, L. Sanchez-Nacher, M. A. Bonet, D. Garcia-Sanoguera, R. Balart. „Optimization of Adhesive Joints of Low Density Polyethylene (LDPE) Composite Laminates with Polyolefin Foam Using Corona Discharge Plasma”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 114(5): 2971-2977.
- [140] B. Das, D. Chakrabarty, Ch. Guha, S. Bose. „Effects of corona treatment on surface properties of co-extruded transparent polyethylene film”, *Polym. Eng. Sci.*, **2021**, 61(5): 1449-1462.
- [141] C. Y. Kim, J. Evans, D. A. I. Goring. „Corona-induced autohesion of polyethylen”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15(6): 1365-1375.
- [142] D. Zhang, Q. Sun, L. C. Wadsworth. „Mechanism of Corona Treatment on Polyolefin Films”, *Polym. Eng. Sci.*, **1998**, 38(6): 965-970.
- [143] R. Dorai, M. J. Kushner. „A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, 36(6): 666-685.
- [144] J. F. Carley, P. T. Kitze. „Corona-Discharge Treatment of Polymeric Films, II: Chemical Studies”, *Polym. Eng. Sci.*, **1980**, 20(5), 330-338.

- [145] D. Owens. „The mechanism of corona and ultraviolet light-induced self-adhesion of poly(ethylene terephthalate) film”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1975**, 19(12): 3315-3326.
- [146] M. Stradal, D. A. I. Goring. „The Effect of Corona and Ozone Treatment on the Adhesion of Ink to the Surface of Polyethylene”, *Polym. Eng. Sci.*, **1977**, 17(1): 38-41.
- [147] P. Y. Tsai, L. C. Wadsworth, P. D. Spence. „Improved Melt Blown Electrets for Air Filters”, 4<sup>th</sup> Annual TANDEC Conference, The University of Tennessee, Knoxville, **1994**.
- [148] J. M. Farley, P. Meka. „Heat sealing of semicrystalline polymer films. III. Effect of corona discharge treatment of LLDPE”, *App. Polym. Sci.*, **1994**, 51(1): 121-131.
- [149] M. Strobel, Ch. Dunatov, J. M. Strobel, Ch. S. Lyons, S. J. Perron, M. C. Morgen. „Low-molecular-weight materials on corona-treated polypropylene”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1989**, 3(1): 321-335.
- [150] M. Strobel, C. S. Lyons. „The role of low-molecular-weight oxidized materials in the adhesion properties of corona-treated polypropylene film”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2003**, 17(1): 15-23.
- [151] C. Laurent, C. Mayoux, S. Noel, N. I. Sinisuka. „A Study of Emission Lines from Electrical Trees”, *IEEE Trans. Electr. Ins.*, **1983**, EI-18(2): 125-130.
- [152] J. F. Carley, P. T. Kitze. „Corona-discharge treatment of polyethylene films. I. Experimental work and physical effects”, *Polym. Eng. Sci.*, **1978**, 18(4): 326-334.
- [153] E. Földes, A. Tóth, E. Kálmán, E. Fekete, A. Tomasovszky–Bobák. „Surface changes of corona-discharge-treated polyethylene films”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 76(10): 1529-1541.
- [154] M. Linder, N. Rodler, M. Jesdinszki, M. Schmid, S. Sänglerlaub. „Surface energy of corona treated PP, PE and PET films, its alteration as function of storage time and the effect of various corona dosages on their bond strength after lamination”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 135(11): 45842.
- [155] Ch. Wang, X. He. „Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge”, *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, 201(6): 3377-3384.
- [156] D. Briggis, C. R. Kendall, A. R. Blythe, A. B. Wootton. „Electrical discharge treatment of polypropylene film”, *Polymer*, **1983**, 24(1): 47-52.
- [157] A. Popelka, I. Krupa, I. Novak, M. A. S. A. Al-Maadeed, M. Ouederni. „Improvement of aluminum/polyethylene adhesion through corona discharge”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2017**, 50: 1-13.

- [158] L. Liu, Z. Zhang, Z. Peng, J. Ouyang. „Comparison of point-to-plane corona in different gases”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2013**, 418: 1-5.
- [159] I. Vlaeva, T. Yovcheva, A. Viraneva, S. Kitova, G. Exner, A. Guzhova, M. Galikhanov. „Contact angle analysis of corona treated polypropylene films”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2012**, 398: 1-6.
- [160] M. Stradal, D. A. I. Goring. „The effect of corona and ozone treatment on the adhesion of ink to the surface of polyethylene”, *Polym. Eng. Sci.*, **1977**, 17(1): 38-41.
- [161] F. Massines, R. Messaoudi, C. Mayoux. „Comparison Between Air Filamentary and Helium Glow Dielectric Barrier Discharges for the Polypropylene Surface Treatment”, *Plasm. Polym.*, **1998**, 3(1): 43-59.
- [162] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel. „The Role of Dielectric Barrier Discharge Atmosphere and Physics on Polypropylene Surface Treatment”, *Plasm. Polym.*, **2001**, 6: 35-49.
- [163] J. M. Evans. „The Influence of Oxygen on the Nitrogen Corona Treatment of Polyolefins”, *J. Adhesion*, **1973**, 5(1): 9-16.
- [164] N. Kalapat, T. Amornsakchai. „Surface modification of biaxially oriented polypropylene (BOPP) film using acrylic acid-corona treatment: Part I. Properties and characterization of treated films”, *Surf. Coat. Technol.*, **2012**, 207: 594-601.
- [165] J. R. J. Wingfield. „Treatment of composite surfaces for adhesive bonding”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **1993**, 13(3): 151-156.
- [166] M. Tuominen, J. Lahti, J. Lavonen, T. Penttinen, J. P. Räsänen, J. Kussipalo. „The Influence of Flame, Corona and Atmospheric Plasma Treatments on Surface Properties and Digital Print Quality of Extrusion Coated Paper”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2010**, 24(3): 471-492.
- [167] J. H. Schut. „Plasma treatment: the better bond”, *Plast. Technol.*, **1992**, 38(11): 64-69.
- [168] N. Sprang, D. Theirich, J. Engemann. „Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene”, *Surf. Coat. Technol.*, **1995**, 74-75(2): 689-695.
- [169] C.-M. Chan, T.-M. Ko, H. Hiraoka. „Polymer surface modification by plasmas and photons”, *Surf. Sci. Rep.*, **1996**, 24(1-2): 1-54.
- [170] O.-J. Kwon, S. Tang, S.-W. Myung, N. Lu, H.-S. Choi. „Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma”, *Surf. Coat. Technol.*, **2005**, 192(1): 1-10.

- [171] P. Molitor, V. Barron, T. Young. „Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review”, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **2001**, 21(2): 129-136.
- [172] M. Kehrer, A. Rottensteiner, W. Hartl, J. Duchoslav, S. Thomas, D. Stifter. „Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion improvement on polypropylene surfaces”, *Surf. Coat. Technol.*, **2020**, 403: 1-9.
- [173] N. Encinas, B. Díaz-Benito, J. Abenojar, M. A. Martínez. „Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch”, *Surf. Coat. Technol.*, **2010**, 205(2): 396-402.
- [174] O.S. Kolluri, S. L. Kaplan, P. W. Rose. „Gas plasma and the treatment of advanced fibres”, *Plast. Eng.*, **1988**, 34: 1542.
- [175] U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalman, G. Ellinghorst, H.-E. Wagner. „Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement”, *Plasm. Proc. Polym.*, **2007**, 4(S1): S1041-S1045.
- [176] Henniker Plasma Treatment, Runcorn, Wielka Brytania, <https://tiny.pl/d15q8> [dostęp 09.06.2024]
- [177] K. G. Kostov, T. M. C. Nishime, A. H. R. Castro, A. Toth, L. R. O. Hein. „Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet”, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 314: 367-375.
- [178] T. S. Williams, H. Yu, R. F. Hicks. „Atmospheric Pressure Plasma Activation of Polymers and Composites for Adhesive Bonding: A Critical Review”, *Rev. Adhes. Adhes.*, **2013**, 1(1): 46-87.
- [179] H. M. Abourayana, D. P. Dowling. „Plasma Processing for Tailoring the Surface Properties of Polymers” w „Surface Energy”, ed: M. Aliofkhazraei, Rijeka, Croatia, IntechOpen, **2015**.
- [180] S. O'Kell, T. Henshaw, G. Farrow, M. Aindow, C. Jones. „Effects of Low-power Plasma Treatment on Polyethylene Surfaces”, *Surf. Interface Anal.*, **1995**, 23(5): 319-327.
- [181] T.-M. Ko, S. L. Cooper. „Surface Properties and Platelet Adhesion Characteristics of Acrylic Acid and Allylamine Plasma-Treated Polyethylene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 47(9): 1601-1619.
- [182] V. Fombuena, J. Balart, T. Boronat, L. Sánchez-Nácher, D. Garcia-Sanoguera. „Improving mechanical performance of thermoplastic adhesion joints by atmospheric plasma”, *Mater. Des.*, **2013**, 47: 49-56.

- [183] J. Turieck, N. Ratts, M. Kaltchev, N. Masoud. „Surface Treatment of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) by Cold Atmospheric Plasma (CAP) for Biocompatibility Enhancement”, *Appl. Sci.*, **2021**, 11(4): 1-12.
- [184] Ch.-H. Tsou, W.-H. Yao, W.-S. Hung, M.-Ch. Suen, M. D. Guzman i inni. „Innovative Plasma Process of Grafting Methyl Diallyl Ammonium Salt onto Polypropylene to Impart Antibacterial and Hydrophilic Surface Properties”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57(7): 2537–2545.
- [185] T. Satno, S. Ise, S. Horiuchi, H. Akiyama, T. Miyamae. „Influences of low-temperature ambient pressure N<sub>2</sub> plasma and flame treatments on polypropylene surfaces”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2019**, 93: 76-82.
- [186] M. Strobel, M. J. Walzak, J. M. Hill. „A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1995**, 9(3): 365-383.
- [187] N. H. Ladizesky, I. M. Ward. „The adhesion behaviour of high modulus polyethylene fibres following plasma and chemical treatment”, *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24: 3763-3773.
- [188] J. R. Vig. „UV/ozone cleaning of surfaces”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3, **1985**, 1027: 1027-1034.
- [189] L. F. MacManus. „Surface Modification Studies of Polypropylene Using Ultraviolet Radiation and Ozone”, (praca magisterska, **1998**), London, University of Western Ontario, s: 26, 85-110, 138-143.
- [190] J. Peeling. „Surface Ozonation and Photooxidation of Polyethylene Film”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1983**, 21(7): 2047–2055.
- [191] J. M. Hill, E. Karbasheski, A. Lin, M. Strobel, M. J. Walzak. „Effects of aging and washing on UV and ozone-treated poly(ethylene terephthalate) and polypropylene”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1995**, 9(12): 1575-1591.
- [192] M. D. Landete-Ruiz, J. A. Martínez-Díez , M. Á. Rodríguez-Pérez , J. A. De Saja, J. M. Martín-Martínez. „Improved adhesion of low-density polyethylene/EVA foams using different surface treatments”, *J. Adhes. Sc. Technol.*, **2012**, 16(8): 1073-1101.
- [193] O. E. Kholdi, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Bunel, S. Alexandre. „Modification of Adhesive Properties of a Polyethylene Film by Photografting”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92(5): 2803-2811.
- [194] C. David, M. Trojan, A. Daro. „Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions”, *Polym. Deg. Stab.*, **1992**, 37(3): 233-245.



- [195] F. Cataldo, A. Rosati, E. Lilla, O. Ursini. „On the action of ozone at high concentration on various grades of polyethylene and certain straight chain paraffins”, *Polym. Deg. Stab.*, **2011**, 96(5): 955-964.
- [196] J. Balart, V. Fombuena, J. M. España, L. Sánchez-Nácher, R. Balart. „Improvement of adhesion properties of polypropylene substrates by methyl methacrylate UV photografting surface treatment”, *Mater. Des.*, **2012**, 33(1): 1-10.
- [197] A. Guaranaccio, C. Belviso, P. Montano, F. Toschi, S. Orlando i inni. „Femtosecond laser surface texturing of polypropylene copolymer for automotive paint applications”, *Surf. Coat. Technol.*, **2021**, 406(16): 126727.
- [198] M. Ozdemir, H. Sadikoglu. „A new and emerging technology: Laser induced surface modification of polymers”, *Trends Food Sci. Technol.*, **1998**, 9(4): 159-167.
- [199] S. Shahidi, B. Moazzenchi, M. Ghorannevis. „Improving the dyeability of polypropylene fabrics using laser technology”, *J. Text. Inst.*, **2013**, 104(10): 1113-1117.
- [200] G. Yuan, S. Jiang, E. Newton, J. Fan, W. Au. „Application of laser treatment for fashion design”, *J. Text. Inst.*, **2012**, 103(1): 48-54.
- [201] L. Torrisi, A. M. Visco, N. Campo, F. Caridi. „Pulsed laser treatments of polyethylene films”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **2010**, 268(19): 3117-3121.
- [202] A. Řezníčková, A. Chaloupka, J. Heitz, Z. Kolská, V. Švorčík. „Surface properties of polymers treated with F<sub>2</sub> laser”, *Surf. Interface Anal.* **2012**, 44(3), 296–300.
- [203] S. Mohammadtaheri, B. Jaleh, B. F. Mohazzab, M. Eslamipannah, M. Nasrollahzadeh, R. S. Varma. „Greener hydrophilicity improvement of polypropylene membrane by ArF excimer laser treatment”, *Surf. Coat. Technol.*, **2020**, 399: 126198.
- [204] J. Lawrence, L. Li. „Wettability characteristics of polyethylene modified with CO<sub>2</sub>, Nd:YAG, excimer and high-power diode lasers”, *Proc. Instn. Mech. Eng.*, **2001**, 215(12): 1735-1744.
- [205] J. Breuer, S. Metev, G. Sepold. „Laser-induced photochemical adherence enhancement”, *Appl. Surf. Sci.*, **1990**, 46(1-4): 336-341.
- [206] H. Liu, Y. Jiang, W. Tan, X. Wang. „Enhancement of the Laser Transmission Weldability between Polyethylene and Polyoxymethylene by Plasma Surface Treatment”, *Mater.*, **2018**, 11(29): 1-12.
- [207] H. X. Liu, H. R. Jiang. „Investigation on the laser transmission weldability and mechanism of the graft-modified polyethylene and PA66”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2016**, 86(1-4): 809–816.

- [208] Ch. Mandolino, M. Pizzorni, E. Lertora, C. Gambaro. „Laser surface pre-treatment of polyolefin substrates for adhesive bonding”, *AIP Conf. Proc.*, **2019**, 2113(1): 070002-1-070002-6.
- [209] M. D. Green, F. J. Guild, R. D. Adams. „Characterisation and comparison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135M”, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **2002**, 22(1): 81-90.
- [210] M. Komada, Y. Nakanishi, T. Matsumoto, M. Kotera, Ch. Hongo, T. Nishino. „Enhancement of adhesion by applying amine primer to isotactic polypropylene and open time dependence of primer effect”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2018**, 84: 173-177.
- [211] R. V. Prabhu, P. Shetty, R. Jagtap, M. Digar. „Polyethyleneimine as a surface activator for low surface energy substrates bonded with cyanoacrylate adhesives”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2021**, 107: 102840.
- [212] T. Matsumoto, Y. Nakanishi, Ch. Hongo, H. Hakukawa, S. Horiuchi, T. Nishino. „Adhesive interphase analyses of isotactic polypropylene and cyanoacrylate with cobalt complex primers”, *Polymer*, **2018**, 137: 63-71.
- [213] B. D. B. Tiu, P. Delparastan, M. R. Ney, M. Gerst, P. B. Messersmith. „Enhanced Adhesion and Cohesion of Bioinspired Dry/Wet Pressure- Sensitive Adhesives”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2019**, 11: 28296-28306.
- [214] M. F. Sonnenschein, S. P. Webb, P. E. Kastl, D. J. Arriola, B. L. Wendt, D. R. Harrington, N. G. Rondan. „Mechanism of trialkylborane promoted adhesion to low surface energy plastics”, *Macromolec.*, **2004**, 37(21): 7974-7978.
- [215] K. A. Williams, L. Germinario, R. Eagan. „Properties of Chlorinated and Non-Chlorinated Polyolefin Adhesion Promoters and Blends for TPO Substrates”, *Paint Coat. Industry*, **2003**, 19: 1-15.
- [216] H. Szramowski, M. Krzemiński. „Podkłady adhezyjne do termoplastycznych poliolefin. Artykuł przeglądowy” w „Na pograniczu chemii, biologii i fizyki - rozwój nauk. Tom 3”, ed: E. Szłyk, Toruń, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, **2022**, s: 207-237.
- [217] Y. Okamoto, P. T. Klemarczyk. „Primers for Bonding Polyolefin Substrates with Alkyl Cyanoacrylate Adhesive”, *J. Adhes.*, **1993**, 40: 81-91.
- [218] P. F. McDonnell. „Primer Composition and use thereof in bonding non-polar substrates”, Patent Europejski 0 295 013 A2, **1987**.

- [219] D. B. Yang. „Analysis of the Polyolefin/Trialkylamine Primer Interface”, *Surf. Interface Anal.*, **1993**, 20: 407-415.
- [220] H. C. Nicolaisen, A. Rehling. „Primer for cyanoacrylate adhesives and use thereof in a bonding method”, Patent Amerykański 5,133,823, **1992**.
- [221] K. Ito, K. Kimura. „Primer composition useful for application to non-polar on highly crystalline resin substrates”, Patent Amerykański 4,822,426, **1982**.
- [222] A. Hiraiwa, I. Kenji, K. Kimura. „Primer Composition”, Patent Amerykański US5292364A, **1994**.
- [223] J. Yang, A. Garton. „Primers for Adhesive Bonding to Polyolefins”, *J. App. Polym. Sci.* **1993**, 48: 359-370.
- [224] J. H. Waite. „Nature's underwater adhesive specialist”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **1987**, 7: 9-14.
- [225] Z-Y. Xi, Y-Y. Xi, L-P. Zhu, Y. Wang, B-K. Zhu. „A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)”, *J. Membrane Sci.*, **2009**, 327: 244-253.
- [226] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Mesersmith. „Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings”, *Science*, **2007**, 318: 426-430.
- [227] X. Zhang, M. C. D. Carter, M. E. Belowich, G. Wan, M. Crimmins i inni. „Catechol-Functionalized Latex Polymers Display Improved Adhesion to Low-Surface-Energy Thermoplastic Polyolefin Substrates”, *App. Polym. Mater.*, **2019**, 1: 1317-1325.
- [228] V. A. Dodono, T. I. Starostina. „Specific Features of Radical Formation in the Trialkylborane–Oxygen System and the Gluing Mechanism of Acrylate Composites”, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2017**, 90(10): 1722-1726.
- [229] G. L. Jialanella, S. Feng, P. Nickias, T. Ristoski. „The Evaluation of Alkyl Borane Compounds and Imidazole Borate Complexes as Initiators for Acrylic Adhesives Bonding Low Energy Substrates”, *J. Adhes.*, **2014**, 90: 269-278.
- [230] A. V. Pocius, E. J. Deviny. „Organoborane amine complex initiator systems and polymerizable compositions made therewith”, Patent Amerykański: US5935711A, **2002**,
- [231] P. G. Karp, R. S. Clough, M. A. Kropp, S. K. Shafler. „Two-part adhesive composition and method of making an adhesive composition”, Patent Amerykański 10,221,337, **2019**.
- [232] P. Bhagabati, T. K. Chaki. „Compatibility study of chlorinated polyethylene/ethylene methacrylate copolymer blends using thermal, mechanical, and chemical analysis”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131: 40316.

- [233] Z. M. O. Rzyayev. „Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials”, *Int. Rev. Chem. Eng.*, **2011**, 3: 153-215.
- [234] Y. Aoki. „The role of crystallinity of polymer in the adhesion between chlorinated isotactic polypropylene and isotactic polypropylene”, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.*, **1968**, 23: 855-864.
- [235] R. A. Ryntz. „The effects of thermoplastic poly(olefin) (TPO) morphology on subsequent paintability and thermal shock performance”, *Prog. Org. Coat.*, **1996**, 27: 214-254.
- [236] J. E. Lawniczak, P. J. Greene, R. Evans, C. Sass. „Water-reducible adhesion promoters for coatings on polypropylene-based substrates”, *J. Coat. Technol.*, **1993**, 65: 21–26.
- [237] R. A. Ryntz. „Advanced Coating Technology Conference Proceedings, Engineering Society of Detroit”, Detroit, **1997**.
- [238] D.-Z. Liu , Z.-L. Fan , P.-Q. Su, X.-R. Dong. „Solution properties of chlorinated polypropylene and maleic anhydride grafted chlorinated polypropylene”, *Phys. Chem. Liq.*, **2004**, 42: 551-560.
- [239] Y. Bai, Ch. Zhang, M. Li, W. Liu. „Graft modification of chlorinated polypropylene and coating performance promotion for polypropylene”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2014**, 38: 231-237.
- [240] P. F. McDonnell. „Bonding of Polyolefins with Cyanoacrylate Adhesives, Adhesion 15”, ed: K. W. Allen, Dordrecht, Springer, **1991**, 69-79.
- [241] J. E. Lawniczak, K. A. Williams, L. T. Germinario. „Characterization of adhesion performance of topcoats and adhesion promoters on TPO substrates”, *JCT Research*, **2005**, 2: 399-405.
- [242] I. Novak, E. Borsig, L. Hrcakova, A. Fiedlerova, A. Kleinova, V. Pollak. „Study of Surface and Adhesive Properties of Polypropylene Grafted by Maleic Anhydride”, *Polym. Eng. Sci.*, **2007**, 47: 1207-1212.
- [243] K. J. Ryu, M. J. Kim, S. K. Min, W. K. Lee, Ch. Y. Park. „Preparation and Properties of Polyolefin Graft Polymer available as a Primer for Polyurethane Adhesive (I) Synthesis of polyolefins with cyclic acid anhydride by free radical graft polymerization”, *Elast. Comp.*, **2015**, 50:119-125.
- [244] J. H. Chen, M. Z. Rong, W. H. Ruan, M. Q. Zhang. „Interfacial enhancement of nano-SiO<sub>2</sub>/polypropylene composites”, *Comp. Sci. Technol.*, **2009**, 69: 252-259.

- [245] M. Schellekens, D. Twene, A. van der Waals. „Block copolymers for waterborne coatings—A novel eco-friendly approach for improved coating adhesion to untreated polypropylene based plastics”, *Prog. Org. Coat.*, **2011**, 72(1-2):138-143.
- [246] N. C. Macarthur. „Polyolefins coated with terpene acrylate polymers”, Patent Amerykański US3394029A, **1965**.
- [247] P. B. Bamane, R. N. Jagtap. „Development of a water-based functional additive by using isobornyl acrylate copolymer to improve ink-adhesion on untreated polypropylene surfaces: A comparative approach”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2023**, 121: 103311.
- [248] E. Helfand, Y. Tagami. „Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II”, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 45: 3592–3601.
- [249] R. J. Clemens, G. N. Batts, J. E. Lawniczak, K. P. Middleton, C. Sass. „How do chlorinated poly(olefins) promote adhesion of coatings to poly(propylene)?”, *Prog. Org. Coat.* **1994**, 24:43-54.
- [250] S. J. Babinec, M. C. Cornell. „Overview of the automotive plastics market” w „Coatings of Polymers and Plastics”, ed: R. A. Ryntz, P. V. Yaneff, New York, Marcel Dekker Inc., **2003**, 12–45.
- [251] F. M. Mirabella, N. Dioh. „Theoretical Analysis and Experimental Characterization of the TPO/Adhesion Promoter/Paint Interface of Painted Thermoplastic Polyolefins (TPO)”, *Polym. Eng. Sci.*, **2000**, 40: 2000-2006.
- [252] C. Bonnerup, P. Gatenholm. „The effect of surface energetics and molecular interdiffusion on adhesion in multicomponent polymer systems”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2014**, 7(3): 247-262.
- [253] E. Tomasetti, D. Daoust, R. Legaras, P. Bertrand, P. G. Rouxhet. „Diffusion of adhesion promoter (CPO) into polypropylene / ethylene–propylene (PP/EP) copolymer blends: mechanism”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2001**, 15(13): 1589-1600.
- [254] W. Hu, Y. Bai, Ch. Zhang, N. Li, B. Cheng. „Coating based on the modified chlorinated polypropylene emulsion for promoting printability of biaxially oriented polypropylene film”, *J. Adhes. Sci. Tehchnol.*, **2018**, 32: 50-67.
- [255] American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Peel or Stripping Strength of Adhesive Bonds, **1999**, D 903 – 981.
- [256] A. C. Patel, R. B. Brahmhatt, P. V. C. Rao, K. V. Rao, S. Devi. „Solid phase grafting of various monomers on hydroperoxidized polypropylene”, *Euro. Polym. J.*, **2000**, 36(11): 2477-2484.

- [257] V. Dang, R. Fezza, C. Shu, T. Phan, C. Song. „Preparation of grafted copolymers via oxidized polypropylene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104(5): 3018-3028.
- [258] R. Oueslati, H. Bahri. „Contribution des facteurs morphologiques et structure chimique dans la retention de sondes paramagnetiques dans la fibre de polypropylene ozonisee”, *Euro. Polym. J.*, **1992**, 28(10): 1247-1252.
- [259] D. J. Carlsson, D. M. Wiles. „Surface changes during the photo-oxidation of polypropylene”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, **1970**, 8(6): 419-424.
- [260] J. J. Robin. „The Use of Ozone in the Synthesis of New Polymers and the Modification of Polymers”, *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, 167: 35–79.
- [261] Polski Komitet Normalizacyjny, Farby i lakiery - Badanie metodą siatki nacięć, **2021**, PN-EN ISO 2409:2021-03.
- [262] M. Krzywinski, Image Color Summarizer 0.76, 2006-2023, <https://tiny.pl/d15qf> [dostęp 09.06.2024].
- [263] iSuoChem; <https://tiny.pl/d15qc> [dostęp 09.06.2024].
- [264] „The Council of the European Union.” Council Regulation (EU) No 1344/2011, December 2011.
- [265] K. A. Williams, L. T. Germinario, R. Eagan. „Adhesion and gasoline resistance performance properties of chlorinated and non-chlorinated polyolefin adhesion promoters and blends for TPO substrates”, Eastman Chemical Company, International Coatings for Plastics Symposium, Troy, **2003**.
- [266] P. Citovický, I. Šimek, D. Mikulášová, V. Chrástová. „Iodometric determination of hydroperoxides of powdered isotactic polypropylene”, *Chem. Pap.*, **1976**, 30(3): 342-350.
- [267] J. Wang, D. Wang, W. Du, E. Zou, Q. Dong. „Synthesis of functional polypropylene via solid-phase grafting soft vinyl monomer and its mechanism”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113(3): 1803-1810.
- [268] M. Y. Al-Haik, W. Siddique, M. M. Kabir, S. Aldajah, Y. Haik. „Mechanical and thermal characterization of functionalized maleic anhydride grafted polypropylene”. *Mater. Res. Express*, **2019**, 6(10): 105367.
- [269] M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, V. Carlier. „Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction”, *Polymer*, **2005**, 46(19): 8062-8067.

- [270] M. Scalavons, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras i inni. „Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy”, *Polymer*, **2000**, 41(6): 1989-1999.
- [271] A. Tariq, N. M. Ahmad, M. A. Abbas, M. F. Shakir, Z. Khaliq i inni. „Reactive Extrusion of Maleic-Anhydride-Grafted Polypropylene by Torque Rheometer and Its Application as Compatibilizer”, *Polymers*, **2021**, 13(4): 495.
- [272] M. G. Evans, N. Uri. „Photochemical Polymerization in Aqueous Solution”, *Nature*, **1949**, 164: 404-405.
- [273] M.-X. Hu, Q. Yang, Z.-K. Xu. „Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators”, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 285(1): 196-205.
- [274] Y. Li, X.-M. Xie, B.-H. Guo. „Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene”, *Polymer*, **2001**, 42(8): 3419-3425.
- [275] E. Moura, J. E. Manzoli, A. B. C. Geraldo. „Effects of solvent polarity on mutual styrene grafting onto polypropylene by electron beam irradiation”, *Rad. Phys. Chem.*, **2012**, 81(9): 1309-1313.
- [276] Y. Bondar, H. J. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim. „Synthesis of cation-exchange adsorbent for anchoring metal ions by modification of poly(glycidyl methacrylate) chains grafted onto polypropylene fabric”, *React. Funct. Polym.*, **2004**, 58(1): 43-51.
- [277] M. H. Kunita, A. W. Rinaldi, E. M. Giroto, E. Radovanovic, E. C. Muniz, A. F. Rubira. „Grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide”, *Euro. Polym. J.*, **2005**, 41(9): 2176-2182.
- [278] V. M. Niemi, P. Knuutila, J.-E. Österholm, J. Korvola. „Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl<sub>3</sub>”, *Polym.*, **1992**, 33(7): 1559-1562.
- [279] H. Tada, S. Ito. „Conformational Change Restricted Selectivity in the Surface Sulfonation of Polypropylene with Sulfuric Acid”, *Langmuir*, **1997**, 13(15): 3982-3989.
- [280] M. Kaneko, H. Sato. „Sulfonation of Poly(propylene) Films with Fuming Sulfuric Acid”, *Macromolec. Chem. Phys.*, **2005**, 206(4): 456-463.
- [281] M. M. Kalnins, M. T. Conde Braha, U. W. Gedde. „Treatment of Polyethylene and Polypropylene with Chlorosulphonic Acid to Study the Surface Morphology”, *Polym. Test.*, **1992**, 11(2): 139-150.

- [282] H. Szramowski, M. P. Krzemiński, R. Malinowski, A. Raszowska-Kaczor. „New type of primers based on polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) –strength analysis”. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2024**, 132(103710): 1-9.
- [283] W. Limm, T. H. Begley, T. Lickly, S. G. Hentges. „Diffusion of limonene in polyethylene”, *Food Addit. Contam.*, **2006**, 23(7): 738-746.
- [284] M. Moaddeb, W. J. Kros. „Effects of orientation on the transport of d-limonene in polypropylene”, *J. Appl., Polym. Sci.*, **1995**, 57(6): 687-703.
- [285] A. O. Tucker, M. J. Maciarelo, J. Rose. „The Composition of a Commercial ‘Pear Essence’ Derived from Fermentation of ‘Bartlett’ Pears”, *J. Essent. Oil Res.*, **2003**, 15(3): 161-162.
- [286] K. Chaieb, H. Hajlaoui, T. Zmantar, A. B. Khala-Nakbi, M. Rouabhia i inni. „The Chemical Composition and Biological Activity of Clove Essential Oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): A Short Review”, *Phytother. Res.*, **2007**, 21(6): 501-506.
- [287] S. Zrira, M. Ghanmi. „Chemical Composition and Antibacterial Activity of the Essential of *Cedrus atlantica* (Cedarwood oil)”, *J. Essent. Oil Bear. Plants*, **2016**, 19(5): 1267-1272.
- [288] A. Russo, C. Formisano, D. Rigano, F. Senatore, S. Delfine i inni. „Chemical composition and anticancer activity of essential oils of Mediterranean sage (*Salvia officinalis* L.) grown in different environmental conditions”, *Food Chem. Toxicol.*, **2013**, 55: 42-47.
- [289] <https://tiny.pl/d15hs> [dostęp 09.06.2024]
- [290] <https://tiny.pl/d15hb> [dostęp 09.06.2024]
- [291] <https://tiny.pl/d15qh> [dostęp 09.06.2024]
- [292] <https://tiny.pl/d15qq> [dostęp 09.06.2024]
- [293] S. Abbot, Ch. Hansen, H. Yamamoto. Hansen Solubility Parameters, 2024, <https://tiny.pl/d15qx> [dostęp 09.06.2024]
- [294] H. Szramowski, M. P. Krzemiński, „Comparative analysis of primers and alternative polypropylene pre-treatment techniques”, *J. Adhes.* **2024**, 100: 867-889.
- [295] M. J. Shenton, G. C. Stevens. „Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, 34: 2761.
- [296] C. Tendero, Ch. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince. „Atmospheric pressure plasmas: A review”, *Spectrochim. Acta B*, **2006**, 61(1): 2-30.



- [297] E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer. „Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1993**, 7(10): 1091-1127.
- [298] Y. Kusano. „Atmospheric Pressure Plasma Processing for Polymer Adhesion: A Review”, *J. Adhes.*, **2014**, 90(9): 755-777.
- [299] Ch. Mandolino, E. Lertora, C. Gambaro, M. Pizzorni. „Functionalization of Neutral Polypropylene by Using Low Pressure Plasma Treatment: Effects on Surface Characteristics and Adhesion Properties”, *Polymers*, **2019**, 11(2): 202.
- [300] Ch. Mandolino. „Polypropylene surface modification by low pressure plasma to increase adhesive bonding: Effect of process parameters”, *Surf. Coat. Technol.*, **2019**, 366: 331-337.
- [301] O. G. Armağan, B. K. Kayaoglu, H. C. Karakas, F. S. Guner. „Adhesion strength behaviour of plasma pre-treated and laminated polypropylene nonwoven fabrics using acrylic and polyurethane-based adhesives”, *J. Ind. Text.*, **2014**, 43: 396-414.
- [302] D. Hetemi, J. Pinson. „Surface Functionalisation of Polymers”, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46: 5701-5713.
- [303] Y. Liu, Y. Shigemoto, T. Hanada, T. Miyamae, K. Kawasaki, S. Horiuchi. „Role of Chemical Functionality in the Adhesion of Aluminum and Isotactic Polypropylene”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(9): 11497-11506.
- [304] H. Szramowski, M. Krzemiński, „Kompozycja podkładu adhezyjnego do tworzyw sztucznych oraz sposób jej wytwarzania”. Boryszew Spółka Akcyjna, Warszawa, Polska. Zgłoszenie wniosku patentowego nr P.443654, **2023**.

MATERIAŁY DODATKOWE Analiza chemiczna, syntezy nr 22-69; 1

Nr syntezy	Ilość PP [g]	Ilość PP po oczyszczeniu [g]	Ilość monomeru [g]	Ilość inicjatora [g]	Temperatura reakcji [°C]	Czas reakcji po dodaniu inicjatora [h]	Stopień szczypania [%]	Opis
<b>Bezwodniki</b>								
22	5,00	5,07	1,79 (PAH)	0,19 (AIBN)	130	5	1,3	duża lepkość roztworu
53	5,00	5,38	5,30 (MAH)	0,30 (BPO)	130	3	7,6	dodano katalizator FeCl <sub>3</sub> 0,1 g w H <sub>2</sub> O 0,99 g, SLS 20% 0,49 g
<b>Kwas akrylowy</b>								
23	5,01	6,42	2,50 (Aac)	0,20 (AIBN)	120	3	28,3	do reakcji wzięto PP-g-MAH G-3003
56	5,00	6,20	5,26 (Aac)	0,30 (BPO)	125	3	24,0	dodano katalizator FeCl <sub>3</sub> 0,1 g w H <sub>2</sub> O 1,19 g, SLS 20% 0,63 g
62	4,99	9,00	10,66 (AAc)	0,50 (BPO)	125	3	80,4	
<b>Styren</b>								
46	5,02	5,29	5,31 (styren)	0,30 (BPO)	125	3	5,4	
57	5,00	5,84	5,33 (styren)	0,30 (BPO)	130	3	16,8	dodano katalizator FeCl <sub>3</sub> 0,1 g w H <sub>2</sub> O 0,31 g, SLS 20% 0,39 g
63	4,99	11,81	5,00 (styren) + 5,01 (GMA)	0,32 (BPO)	125	3	136,7	dodano katalizator FeCl <sub>3</sub> 0,1 g w H <sub>2</sub> O 0,21 g, SLS 20% 0,54 g
<b>Hydroliza pierścienia bezwodnika bursztynowego</b>								
24	5,01	4,89	0,44 (butanol)	-	120	brak	-	do reakcji wzięto PP-g-MAH G-3003, estryfikacja butanolem katalizowana 4-(dimetyloamino)pirydyną
29	1,00	-	50ml wody	-	100	20	-	hydroliza bez kwasu, ogrzewanie w temperaturze wrzenia wody przez 20h
31	1,07	0,82	2 ml, 2 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	-	100	4	-	hydroliza zasadowa PP-g-MAH G-3003 rozpuszczono w ksylenie 30g z dodatkiem SLS 1 g, dodawano kroplami 10 g wody, temperatura obniżyła się do 100°C, po 4h dodano 2ml 1mol NaOH w celu hydrolizy grup bezwodnikowych
<b>Sulfonowanie</b>								
27	1,00	-	10 ml (oleum)	-	-	-	-	sulfonowanie G-3003 oleum przy 30ml cykloheksanu, powstał czarny roztwór
28	2,00	2,38	5 ml (HSO <sub>3</sub> Cl)	-	115	-	19,4	sulfonowanie G-3003 w kwasie chlorosulfonowym przy 15 g dekaliny, intensywne wydzielanie dymu z chłodnicy, powstał ciemnoczerwony roztwór
30	2,01	2,14	5 ml (HSO <sub>3</sub> Cl)	-	130	1	6,5	sulfonowanie w kwasie chlorosulfonowym przy 15 g dekaliny

MATERIAŁY DODATKOWE Analiza chemiczna, syntezy nr 22-69; 2

Nr syntezy	Ilość PP [g]	Ilość PP po oczyszczeniu [g]	Ilość monomeru [g]	Ilość inicjatora [g]	Temperatura reakcji [°C]	Czas reakcji po dodaniu inicjatora [h]	Stopień szczywienia [%]	Opis
<b>Metakrylan glicydyłu</b>								
25	5,03	5,00	2,50 (GMA)	0,21 (AIBN)	120	4	-	do reakcji wzięto PP-g-MAH G-3003
26	5,01	5,89	5,29 (GMA)	0,31 (BPO)	120	2,5	17,5	
32	5,05	5,43	5,29 (GMA)	0,30 (BPO)	125	24	7,6	reakcję kontynuowano cały dzień
33	5,00	5,10	5,30 (GMA)	0,30 (BPO)	130	2,5	2,0	reakcja prowadzona w atmosferze powietrza
34	5,01	5,04	5,30 (GMA)	0,22 (BPO)	125	3	0,7	0,2 g inicjatora
35	5,01	5,20	5,29 (GMA)	0,10 (BPO)	125	3	3,7	0,1 g inicjatora
36	5,015	5,02	5,30 (GMA)	0,50 (BPO)	135	3	0,1	0,5 g inicjatora
37	5,02	5,42	5,27 (GMA)	1,00 (BPO)	130	3	8,0	1,0 g inicjatora
38	5,03	5,32	5,27 (GMA)	0,20 (BPO)	125	3	5,8	0,2 g inicjatora
39	5,02	5,39	5,29 (GMA)	0,30 (BPO)	129	3	7,3	0,3 g inicjatora, więcej rozpuszczalnika 75 g ksylenu
40	5,01	4,99	5,31 (GMA)	0,30 (BPO)	130	18	0,4	więcej rozpuszczalnika 75 g ksylenu, dłuższy czas reakcji
41	5,03	5,36	5,30 (GMA)	1,00 (BPO)	130	3	5,6	1,0 g inicjatora
42	5,00	5,60	5,28 (GMA)	0,30 (BPO)	130	3	12,0	0,3 g inicjatora, dodano katalizator 0,076 g FeCl <sub>3</sub>
43	5,01	5,02	5,28 (GMA)	0,51 (BPO)	130	3	0,2	0,5 g inicjatora
44	4,99	5,16	5,27 (GMA)	0,300 (BPO)	130	3	3,4	dodano katalizator 0,16 g FeSO <sub>4</sub> x 6 H <sub>2</sub> O
45	5,01	7,03	5,28 (GMA)	0,30 (BPO)	160	3	30,3	zamiast ksylenu użyto dekaliny jako rozpuszczalnika
47	4,99	5,79	5,28 (GMA)	0,29 (BPO)	130	3	16,0	więcej katalizatora 0,1 g FeCl <sub>3</sub>
48	5,01	5,94	5,33 (GMA)	0,310 (BPO)	155	3	18,6	zamiast ksylenu użyto dekaliny jako rozpuszczalnika + 0,1 g FeCl <sub>3</sub>
49	5,01	6,38	5,29 (GMA)	0,30 (BPO)	110	1,5	27,4	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,86 g H <sub>2</sub> O i 0,29 g 20% SLS, krótszy czas reakcji

MATERIAŁY DODATKOWE Analiza chemiczna, syntezy nr 22-69; 3

Nr syntezy	Ilość PP [g]	Ilość PP po oczyszczeniu [g]	Ilość monomeru [g]	Ilość inicjatora [g]	Temperatura reakcji [°C]	Czas reakcji po dodaniu inicjatora [h]	Stopień szczywienia [%]	Opis
<b>Metakrylan glicydyłu</b>								
50	5,00	6,11	5,31 (GMA)	0,30 (BPO)	130	2	22,2	dodano więcej katalizatora 0,2 g FeCl <sub>3</sub> w 1,01 g H <sub>2</sub> O i 0,30 g 20% SLS, krótszy czas reakcji
51	5,01	10,56	5,32 (GMA)	0,31 (BPO)	135	3	110,8	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,58 g H <sub>2</sub> O i 0,40 g 20% SLS
52	5,00	10,47	5,32 (GMA)	0,50 (BPO)	135	1,5	109,4	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,59 g H <sub>2</sub> O i 0,41 g 20% SLS, krótszy czas reakcji, 0,5 g inicjatora
54	5,00	9,36	9,98 (GMA)	0,30 (BPO)	130	3	87,2	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,66 g H <sub>2</sub> O i 0,45 g 20% SLS podwójna ilość monomeru metakrylanu glicydyłu
58	5,01	4,99	5,29 (GMA)	0,30 (BPO)	125	2	-	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 0,25 g H <sub>2</sub> O i 0,45 g 20% SLS
60	5,01	6,42	5,32 (GMA)	0,30 (BPO)	125	3	28,1	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 3,29 g DMSO
64	5,00	6,15	10,00 (GMA)	0,30 (BPO)	130	3	23,0	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 1,67 g THF
65	4,99	8,85	10,06 (GMA)	0,31 (BPO)	130	3	77,4	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 2,97 g DMSO
66	5,01	7,50	9,99 (GMA)	0,30 (BPO)	130	3	49,7	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 3,64 g DMSO
69	5,00	5,55	5,35 (GMA)	0,20 (BPO)	130	3	11,0	dodano katalizator 0,1 g FeCl <sub>3</sub> w 1,30 g DMSO

MATERIAŁY DODATKOWE Modyfikacja chemiczna polipropylenu – badania adhezyjne 1

Badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki							
Próba nr 1	Paramter/ Nr syntezy	rozpuszczalnik	10	12	14	16	19
		Ilość czarnego [%]	95.69	60.83	73.36	84.50	88.34
	Ilość białego [%]	4.31	39.17	26.64	15.50	11.66	13.76
Próba nr 2	Ilość czarnego [%]	60.84	46.41	22.30	87.48	69.82	91.39
	Ilość białego [%]	39.16	53.59	77.70	12.52	30.18	8.61
Średnia obu prób	Ilość czarnego [%]	78.27	53.62	47.83	85.99	79.08	88.82
	Ilość białego [%]	21.74	46.38	52.17	14.01	20.92	11.19
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 1							
Wyniki [N/mm]		-	23.75	25.15	-	14.15	17.65
		-	24.85	21.40	-	20.55	22.25
		-	20.55	20.80	-	19.10	18.80
		-	19.65	20.25	-	21.40	22.30
średnia [N/mm]		-	22.20	21.90	-	18.80	20.25
odchylenie standardowe [N/mm]		-	2.49	2.22	-	3.24	2.39
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 2							
Wyniki [N/mm]		15.05	26.60	40.20	-	24.60	22.00
		15.60	25.45	31.85	-	28.95	20.50
		15.90	25.75	36.75	-	27.45	23.70
		17.90	25.45	35.85	-	26.05	22.55
średnia [N/mm]		16.11	25.81	36.16	-	26.76	22.19
odchylenie standardowe [N/mm]		1.24	0.54	3.43	-	1.87	1.33
Średnia obu prób [N/mm]		16.11	24.01	29.03		22.78	21.22
Zwilżalność i pomiar swobodnej energii powierzchniowej [SEP]							
Kąt zwilżania [°]	H <sub>2</sub> O	-	-	95.5	84.2	-	-
	Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	40.2	49	-	-
SEP [mJ/m <sup>2</sup> ]	polarna	-	-	0.42	4.33	-	-
	dyspersyjna	-	-	39.09	30.54	-	-
	całkowita	-	-	39.51	34.87	-	-

MATERIAŁY DODATKOWE Modyfikacja chemiczna polipropylenu – badania adhezyjne 2

Badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki								
21	22	23	28	30	31	32	35	36
88.64	89.75	-	91.88	80.76	90.16	85.53	88.07	82.66
11.36	10.25	-	8.12	19.24	9.84	14.47	11.93	17.34
79.87	43.64	-	85.33	38.03		66.38	64.05	43.91
20.13	56.36	-	14.67	61.97		33.62	45.95	56.09
84.26	66.70	-	88.61	59.40	45.08	75.96	76.06	63.29
15.75	33.31	-	11.40	40.61	4.92	24.05	28.94	36.72
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 1								
17.60	15.30	19.10	22.55	18.80	18.80	19.70	20.55	-
21.10	16.50	17.95	19.95	21.40	20.85	23.15	21.40	-
20.55	15.60	22.80	19.40	22.55	25.15	21.95	24.00	-
20.25	23.70	19.40	23.15	24.25	19.70	23.45	22.85	-
19.88	17.78	19.81	21.26	21.75	21.13	22.06	22.20	-
1.56	3.98	2.09	1.86	2.29	2.81	1.70	1.53	-
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 2								
25.15	20.25	30.65	28.65	30.70	25.15	26.60	34.40	47.15
26.35	24.05	26.90	20.85	24.90	26.30	24.30	43.10	45.70
24.85	28.05	24.90	19.70	26.05	22.85	22.85	30.70	49.20
24.30	25.15	23.45	25.45		33.00	27.50	33.85	46.55
25.16	24.38	26.48	23.66	27.22	26.83	25.31	35.51	47.15
0.87	3.23	3.12	4.15	3.07	4.36	2.12	5.31	1.49
22.52	21.08	23.14	22.46	24.48	23.98	23.69	28.86	#VALUE!
Zwilżalność i pomiar swobodnej energii powierzchniowej								
101.1	105	104.5	102.2	122.8	-	95.3	95.2	106.5
54.6	53.8	59.6	51.9	70.3	-	61	39.9	63.1
0.33	0.02	0.18	0.13	0.69	-	1.97	0.45	0.14
31.37	32.94	28.83	33.49	25.5	-	25.64	39.18	26.91
31.7	32.97	29.01	33.62	26.19	-	27.6	39.63	27.05

MATERIAŁY DODATKOWE Modyfikacja chemiczna polipropylenu – badania adhezyjne 3

Badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki								
37	38	39	41	42	44	45	46	47
58.10	68.12	73.80	71.79	78.49	93.51	94.41	71.79	86.35
41.90	31.88	26.20	28.21	21.51	6.49	5.59	28.21	13.65
41.11	27.13	44.47	33.46	43.91	45.76	78.45	15.28	54.22
58.89	72.87	55.53	66.54	56.09	54.24	21.55	84.72	45.78
49.61	47.63	59.14	52.63	61.20	69.64	86.43	43.54	70.29
50.40	52.38	40.87	47.38	38.80	30.37	13.57	56.47	29.72
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 1								
16.80	17.65	19.40	22.60	23.45	19.95	21.70	22.25	21.40
21.95	23.40	19.70	24.30	22.85	24.85	24.90	23.45	16.50
23.15	25.20	21.10	23.70	21.40	25.45	22.60	22.60	19.35
22.55	22.85	22.55	24.90	23.75	31.25	20.80	21.40	18.20
21.11	22.28	20.69	23.88	22.86	25.38	22.50	22.43	18.86
2.92	3.24	1.45	0.98	1.04	4.63	1.76	0.85	2.06
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 2								
51.20	50.90	54.40	41.65	48.85	48.05	28.90	45.15	35.85
30.95	52.90	48.60	44.30	53.80	52.65	36.15	41.90	32.95
44.85	45.10	46.85	50.90	49.45	48.00	28.90	43.40	38.20
41.65	49.20	51.20	48.60	59.30	38.20	35.85	43.10	34.40
42.16	49.53	50.26	46.36	52.85	46.73	32.45	43.39	35.35
8.46	3.31	3.29	4.17	4.83	6.09	4.10	1.34	2.24
31.64	35.90	35.48	35.12	37.86	36.05	27.48	32.91	27.11
Zwilżalność i pomiar swobodnej energii powierzchniowej								
100.9	107	-	93.7	107.3	-	111.8	107.2	102.3
62.1	57.5	-	60.4	64.3	-	67.5	47.3	69.5
0.78	0.01	-	2.37	0.12	-	0	0.08	1.11
26.25	30.9	-	25.64	26.28	-	25.11	37.97	21.68
27.03	30.91	-	28.2	26.39	-	25.11	38.05	22.79

MATERIAŁY DODATKOWE Modyfikacja chemiczna polipropylenu – badania adhezyjne 4

Badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki								
48	49	50	51	52	53	54	56	57
93.10	73.38	88.73	78.24	87.98	92.50	93.97	82.06	85.27
6.90	26.62	11.27	21.76	12.02	7.50	6.03	17.94	14.73
56.01	34.25	52.51	61.42	58.40	75.85	74.11	46.98	59.89
43.99	65.75	47.49	38.58	41.60	24.15	25.89	53.02	40.11
74.56	53.82	70.62	69.83	73.19	84.18	84.04	64.52	72.58
25.45	46.19	29.38	30.17	26.81	15.83	15.96	35.48	27.42
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 1								
-	21.70	18.25	17.05	20.50	19.05	21.70	17.05	19.95
-	22.25	20.80	21.40	19.95	20.80	19.40	19.35	18.55
-	24.30	19.10	18.80	16.20	19.95	20.85	21.10	21.10
-	19.35	20.55	20.55	20.80	22.85	21.70	22.85	14.75
-	21.90	19.68	19.45	19.36	20.66	20.91	20.09	18.59
-	2.04	1.21	1.93	2.14	1.62	1.09	2.48	2.76
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 2								
27.75	43.10	26.30	29.25	28.05	35.30	32.70	34.70	32.35
32.70	32.40	23.70	29.20	28.95	29.20	34.15	30.65	32.10
35.55	40.20	24.60	28.65	28.90	31.55	34.70	31.80	25.75
32.40	35.30	23.75	30.40	29.80	31.20	36.75	28.65	27.50
32.10	37.75	24.59	29.38	28.93	31.81	34.58	31.45	29.43
3.23	4.80	1.21	0.74	0.71	2.55	1.68	2.53	3.31
-	29.83	22.13	24.41	24.14	26.24	27.74	25.77	24.01
Zwilżalność i pomiar swobodnej energii powierzchniowej								
99.5	112.7	65.4	122.4	117.8	102.7	132.2	106.7	106.5
68.7	67.3	48.1	53.4	49.6	47.1	78.8	60.2	64.9
1.68	0	15.13	2.18	1.46	0.02	1.48	0.05	0.2
21.59	25.45	26.47	37.72	39.28	36.83	21.35	28.96	25.68
23.27	25.45	41.6	39.9	40.74	36.85	22.83	29.01	25.88



MATERIAŁY DODATKOWE Modyfikacja chemiczna polipropylenu – badania adhezyjne 5

Badanie przyczepności powłoki lakierniczej – test kratki								
58	58otw	59	60	61	62	63	64	66
92.49	95.59	89.49	94.20	91.81	94.27	95.44	88.66	89.25
7.51	4.41	10.51	5.80	8.19	5.73	4.56	11.34	10.75
78.68	90.62	47.58	62.54	67.43	63.21	87.69	76.31	81.11
21.32	9.38	52.42	37.46	32.57	36.79	12.31	23.69	18.89
85.59	93.11	68.54	78.37	79.62	78.74	91.57	82.49	85.18
14.42	6.90	31.47	21.63	20.38	21.26	8.44	17.52	14.82
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 1								
20.55	23.70	20.55	21.10	17.35	24.30	22.00	17.65	16.45
19.35	20.55	19.10	20.80	19.95	23.15	18.20	18.50	23.15
23.15	19.70	21.40	21.40	21.10	21.40	22.55	19.95	20.00
20.00	18.55	20.80	19.95	21.10	21.10	w	21.70	18.50
20.76	20.63	20.46	20.81	19.88	22.49	20.75	19.45	19.53
1.67	2.21	0.98	0.63	1.77	1.51	1.96	1.78	2.82
Badania wytrzymałości na oddzieranie - próba nr 2								
32.40	29.50	36.75	29.20	32.70	19.10	32.10	27.20	27.75
34.40	32.10	31.20	32.95	28.65	30.35	31.25	17.05	28.60
26.30	25.15	33.00	30.05	32.15	35.00	35.85	31.80	26.30
39.90	30.70	36.45	33.85	31.85	27.80	30.95	27.45	24.00
33.25	29.36	34.35	31.51	31.34	28.06	32.54	25.88	26.66
5.61	3.00	2.70	2.24	1.83	6.68	2.26	6.25	2.01
27.01	24.99	27.41	26.16	25.61	25.28	26.64	22.66	23.09
Zwilżalność i pomiar swobodnej energii powierzchniowej								
109.9	105.1	115.2	88.7	109	107.2	92.8	-	104.1
80.9	51.2	71.9	73	55.9	59.7	35.8	-	68.8
0.66	0	0.01	6.65	0.03	0.03	0.64	-	0.71
16.12	34.75	22.84	16.72	32.53	29.43	40.82	-	23.24
16.78	34.75	22.85	23.37	32.56	29.45	41.46	-	29.45