

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

MARIAN ŻENKIEWICZ

**MODYFIKACJA ADHEZYJNYCH WŁAŚCIWOŚCI
WARSTWY WIERZCHNIEJ FOLII POLIETYLENOWEJ
METODĄ WYŁADOWAŃ NIEZUPEŁNYCH**

MECHANIKA

**Z. 98
GLIWICE
1990**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1052

MARIAN ZENKIEWICZ

**MODYFIKACJA ADHEZYJNYCH
WŁAŚCIWOŚCI WARSTWY WIERZCHNIEJ
FOLII POLIETYLENOWEJ METODĄ
WYŁADOWAŃ NIEZUPEŁNYCH**

GLIWICE

1990

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Robert Sikora

Doc. dr hab. Andrzej Gałęski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn

REDAKTOR DZIAŁU — Prof. dr hab. inż. Józef Wojnarowski

SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leško

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Roma Łoś

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0434-0817

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujańska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 9,5 Ark. druk. 8,125 Papier offsetowy kl.II1,70x100,70g
Oddano do druku 6.11.89 Podpis. do druku 9.01.90 Druk ukończ. w styczniu 1990
Zam. 721/89

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

	Str.
WSTĘP	11
Rozdział 1. AKTUALNY STAN LITERATURY	15
1. Adhezja polimerów	15
2. Charakterystyka termodynamiczna warstwy wierzchniej	16
3. Termodynamiczne warunki adhezji	18
4. Zmiany warstwy wierzchniej	20
5. Wzrost wartości γ_s FPO podczas aktywacji	21
5.1. Cechy konstrukcyjne aktywatora	22
5.2. Parametry procesu aktywacji	23
5.3. Właściwości aktywowanej FPE	26
6. Podsumowanie	27
Rozdział 2. TEZA I CEL PRACY	29
Rozdział 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	31
1. Aparatura	31
2. Materiały	31
3. Metodyka przygotowania próbek i przeprowadzania pomiarów	32
3.1. Przygotowanie próbek	32
3.2. Pomiary kąta zwilżenia	33
3.3. Pomiary adhezji	33
3.4. Badania powierzchni FPE	36
3.5. Badania utlenienia WW/ FPE	36
4. Metodyka obliczeń	37
4.1. Obliczenia wartości γ_s	37
4.2. Obliczenia statystyczne	38
5. Wyniki badań rozpoznawczych	39
6. Cel i zakres badań zasadniczych	42

	Str.
Rozdział 4. WYNIKI BADAŃ	45
1. Wyniki pomiarów kątów zwilżania i obliczeń swobodnej energii powierzchniowej	45
2. Wyniki badań adhezji	53
2.1. Modele adhezji	54
2.2. Podatność FPE na zmiany adhezji	58
2.3. Wartość maksymalna adhezji	59
2.4. Ocena statystyczna modeli	61
2.5. Interpretacja fizyczna modeli	62
2.6. Wnioski	65
3. Wyniki badań wpływu szerokości EWN na adhezję	66
4. Ocena struktury geometrycznej powierzchni FPE	70
5. Ocena utlenienia WW FPE	78
PODSUMOWANIE	85
LITERATURA	88
ZAŁĄCZNIKI	99

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	11
Раздел 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1. Адгезия полимеров	15
2. Термодинамическая характеристика верхнего слоя	16
3. Термодинамические условия адгезии	18
4. Изменения верхнего слоя	20
5. Возрастание величины τ_s во время активации ..	21
5.1. Конструкционные особенности активатора	22
5.2. Параметры процесса активации	23
5.3. Свойства активированной FPE	26
6. Выводы	27
Раздел 2. ТЕЗИС И ЦЕЛЬ РАБОТЫ	29
Раздел 3. ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ	31
1. Аппаратура	31
2. Материалы	31
3. Методика приготовления образцов и проведения измерений	32
3.1. Приготовление образцов	32
3.2. Измерения углов смачивания	33
3.3. Измерения адгезии	33
3.4. Исследование поверхности FPE	36
3.5. Исследование окисления WW FPE	36
4. Методика расчётов	37
4.1. Вычисления величины τ_s	37
4.2. Статистические расчёты	38
5. Результаты спознавательных исследований	39
6. Цель и объём подробных испытаний	42

	Стр.
Раздел 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	45
1. Результаты измерений углов смачивания и вычислений свободной поверхностной энергии	45
2. Результаты исследования адгезии	53
2.1. Модели адгезии	54
2.2. Податливость FPE на изменения адгезии	58
2.3. Максимальная величина адгезии	59
2.4. Статистическая оценка моделей	61
2.5. Физическая интерпретация моделей	62
2.6. Выводы	65
3. Результаты исследования влияния ширины EWN на адгезию	66
4. Оценка геометрической структуры поверхности FPE	70
5. Оценка окисления WW FPE	78
ВЫВОДЫ	85
ЛИТЕРАТУРА	88
ПРИЛОЖЕНИЯ	99

CONTENTS

	Page
INTRODUCTION	11
Chapter 1. BIBLIOGRAPHY REVIEW!	15
1. Adhesion properties of polymers	15
2. Thermodynamic characteristic of the surface layer	16
3. Thermodynamic conditions for adhesion	18
4. Changes in the surface layer	20
5. The increase of γ_s value of FPE during corona treatment	21
5.1. Structural characteristics of the activator	22
5.2. Parameters of corona discharge process	23
5.3. Properties of treated FPE	26
6. Summary	27
Chapter 2. ASSUMPTION AND OBJECT OF THE WORK	29
Chapter 3. EXPERIMENTAL	31
1. Treatment and testing equipment	31
2. Materials	31
3. Specimens preparation and testing procedures	32
3.1. Specimens preparation	32
3.2. Measurement of contact angles	33
3.3. Measurement of adhesion	33
3.4. Testing of FPE surface	36
3.5. Testing of oxidation extent of WW FPE	37
4. Estimation methodics	37
4.1. Estimation of γ_s value	37
4.2. Statistical estimations	38
5. Results of the preliminary testing	39
6. The purpose and scope of the thorough testing	42

	Page
Chapter 4. TESTS AND MEASUREMENTS RESULTS	45
1. Results of contact angle measurements and free surface energy evaluation	45
2. Results of adhesion measurements	53
2.1. Models of adhesion	54
2.2. The susceptibility of FPE to changes in adhesion properties	58
2.3. The maximal value of bonding strength	59
2.4. The statistical estimation of models	61
2.5. The physical interpretation of models	62
2.6. Conclusions	65
3. Results of tests for the effect of EWN width on adhesive properties	66
4. Estimation of the geometrical structure of FPE surface	70
5. Estimation of the oxidation extent of WW FPE	78
SUMMARY	85
BIBLIOGRAPHY	88
ENCLOSURES	99

WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I AKRONIMÓW

FPO	- folia polimerowa
WW	- warstwa wierzchnia
FPE	- folia polietylenowa
PE	- polietylen
γ_s	- swobodna energia powierzchniowa polimerów w stanie stałym
θ	- kąt zwilżania
γ_s^*	- swobodna energia powierzchniowa polimerów w stanie stałym szacowana metodą pomiaru czasu rozdziału cienkiej warstwy cieczy na pojedyncze krople
r	- współczynnik chropowatości powierzchni FPO
θ_A	- ang. advancing contact angle
θ_R	- ang. receding contact angle
θ_r	- kąt zwilżania, jaki tworzy kropla cieczy osadzona na powierzchni FPO o chropowatości określonej współczynnikiem r
γ_L	- swobodna energia powierzchniowa cieczy
γ_s^d	- składowa dyspersyjna wartości γ_s
γ_s^p	- składowa polarna (niedyspersyjna) wartości γ_s
γ_L^d	- składowa dyspersyjna wartości γ_L
γ_L^p	- składowa polarna (niedyspersyjna) wartości γ_L
γ_{sL}	- swobodna energia międzyfazowa układu ciało stałe-ciecz
γ_L^c	- swobodna energia powierzchniowa kleju (farby) po przejściu w stan stały
γ_c	- krytyczna swobodna energia powierzchniowa ciała stałego określana metodą Zismaną
ESCA, XPS	- metoda spektroskopii elektronowej
SIMS	- metoda masowej spektrometrii jonów wtórnych
EPR, ESR	- elektronowy rezonans paramagnetyczny
EWN	- elektroda wysokiego napięcia w aktywatorze
E_j	- wartość energii wyładowań niezupełnych na jednostkę powierzchni aktywowanej folii

- f - częstotliwość napięcia zasilającego układ elektrod aktywatora
- v - prędkość przesuwu FPE podczas aktywacji (też: v_1)
- COR - amid kwasu oleśinowego Crodamid OR
- F - układ: FPE - farba drukarska
- K - układ: FPE - klej
- K1 - złącze adhezyjne: FPE - klej epoksydowy
- K2 - złącze adhezyjne: FPE - klej poliuretanowy
- δ - wartość adhezji złączy K1 i K2
- σ_{1m} - maksymalna wartość adhezji przy prędkości (v_1) przesuwu FPE
- E_{j1m} - wartość E_j , dla której przy prędkości v_1 występuje σ_{1m}
- E_{j1g} - graniczna wartość E_j po przekroczeniu której obserwuje się w próbkach folii z PE zawierającego COR (Y4-Y18) wzrost wartości δ

WSTĘP

W wielu dziedzinach stosowania polimerów, a szczególnie podczas wytwarzania opakowań z folii polimerowych (FPO) istotne znaczenie mają procesy klejenia, laminowania i drukowania. Właściwości niepolarnych polimerów (głównie poliolefin) utrudniają prowadzenie tych procesów oraz wpływają ujemnie na jakość opakowań. Są one stymulatorem opracowywania różnych metod modyfikacji warstwy wierzchniej (WW) FPO [241, 334]. Celem modyfikacji jest uzyskanie przez WW takich właściwości, które umożliwiają dobrą jakość połączeń klejonych i laminowanych oraz dobrą przyczepność farb drukarskich [96]. Na właściwości te wpływają również przemiany zachodzące w procesach przetwórstwa polimerów [241+243]. Do najbardziej znanych modyfikacji WW polimerów należą metody:

- wyładowań niezupełnych (zwana również metodą wyładowań koronowych) [158, 159, 218, 230, 247, 295, 324, 325] polegająca na poddawaniu FPO krótkotrwałemu (najczęściej 0,01+0,10 s) działaniu strumienia plazmy niskotemperaturowej wytwarzanej w powietrzu,
- płomieniowa [26, 45, 187, 264, 320, 321] polegająca na krótkotrwałym poddawaniu polimeru działaniu płomienia gazowego; czas działania płomienia jest krótszy niż 1 sekunda, a metoda jest szczególnie przydatna do modyfikacji WW pojemników posiadających grube ścianki [76],
- chemiczne [17, 188, 209, 322] polegające na długotrwałym działaniu na polimer związków silnie utleniających, kwasów lub rozpuszczalników (czas działania: od kilku minut do kilkudziesięciu godzin) oraz działaniu tych związków łącznie z wyładowaniami niezupełnymi [319] lub łącznie z promieniowaniem ultrafioletowym [322],
- wyładowań niezupełnych w atmosferze: tlenu, azotu, argonu, helu, dwutlenku węgla pod ciśnieniem atmosferycznym [131, 214, 254, 255, 313],
- wyładowań jarzeniowych w atmosferze: tlenu, azotu, argonu, helu, neonu, amoniaku, dwutlenku węgla, związków fluoru pod ciśnieniem 100+150 Pa [58, 181, 208, 256, 275, 277, 316, 318],
- działania na polimer promieniami ultrafioletowymi najczęściej o długości fali 80+320 nm [314, 317] lub wysokoenergetyczną wiązką elektronów [142, 288, 315, 323], w której ponad 95% energii pochłanianej jest przez polimer [156],
- poddawania polimeru utleniającemu działaniu ozonu [88, 197, 200, 265, 288] (stosowana również podczas modyfikacji WW innych przedmiotów [99]) lub działaniu fluoru [161], przy czym długotrwałe działanie ozonu powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych folii polietylenowej [44],

- mechaniczne [94, 95, 103, 215, 219] powodujące wzrost nierówności powierzchni polimeru (nie znalazły one jednak większego zastosowania ze względu na niewielkie efekty modyfikacji [37] oraz ze względu na powstające później naprężenia układu polimer-klej (lub farba) [128]),
- oddziaływania na polimer wysokoenergetyczną plazmą wytwarzaną w specjalnych urządzeniach [57, 79, 148, 212].

W celu zwiększania wytrzymałości złączy adhezyjnych stosuje się czasem wspólnie kilka uprzednio opisanych metod modyfikacji WW FPO [236].

W przemysłowych procesach wytwarzania opakowań z FPO powożeczne zastosowanie znalazły: metoda wyładowań niezupełnych, zwana dalej aktywacją i metoda płomieniowa [232]. Z porównania różnych metod modyfikacji WW FPO [125] wynika, że głównymi zaletami aktywacji są: duża wydajność, możliwość poddawania FPO dwustronnej i wielokrotnej aktywacji podczas jednego procesu technologicznego oraz brak zagrożenia dla środowiska. Istnieje również możliwość sterowania mocą wyładowań niezupełnych w zależności od stanu WW aktywowanej FPO sposobem według patentu autora [329]. Dlatego aktywacja uznana została za metodę najbardziej przydatną do przemysłowych modyfikacji WW różnych folii [50, 57, 219, 223, 225]. Jest ona stosowana nie tylko podczas modyfikacji WW FPO [6, 18, 28, 31, 140, 196, 232, 259, 270], lecz również podczas modyfikacji WW materiałów stanowiących podłoże dla emulsji fotograficznych, folii aluminiowych stosowanych w opakowaniach spożywczych oraz kartonów i papierów powlekanych tą folią [173, 270].

Większość opublikowanych wyników badań aktywacji uzyskano w warunkach nieporównywalnych z warunkami aktywacji przemysłowej. Dlatego wyniki te w ograniczonym stopniu mogą być wykorzystywane przez praktyków. Tylko niewielu autorów [24, 39, 40, 137] opublikowało wyniki badań aktywacji dotyczących parametrów i warunków występujących w procesach przemysłowych. Nadal brakuje jednoznacznej interpretacji i oceny ilościowej zjawisk zachodzących w WW modyfikowanych FPO [29, 120, 150, 157, 179]. Utrudnia to prace nad konstrukcją urządzeń do aktywacji FPO (aktywatorów) oraz dobór ich parametrów eksploatacyjnych. Ogranicza możliwości poprawy jakości opakowań i stanowi jedną z przeszkód w rozwoju krajowego eksportu. Obecnie podstawowym tworzywem do produkcji FPO w kraju jest polietylen (PE). Zjawiska fizyczne i chemiczne zachodzące podczas aktywacji folii polietylenowej (FPE) nie są jeszcze w pełni poznane.

W rozprawie podjęto próbę zbadania i wyjaśnienia wpływu podstawowych czynników technologicznych procesu aktywacji FPE, a głównie energii wyładowań niezupełnych, na stan WW FPE i na adhezję w układach z tą folią. Badano również wpływ niektórych czynników materiałowych PE (składniki dodatkowe, wskaźnik szybkości płynięcia, i konstrukcyjnych aktywatora (szerokość elektrody). Badania opisane w rozprawie mają ścisły związek z wcześniejszymi pracami autora [295+312]. Realizacja zamierzeń badawczych wymagała opracowania bądź modyfikacji niektórych technik pomiarowych i metod badawczych. Rezultatem tych prac są cztery patenty [327,

330, 331, 333] i przyrząd do pomiaru mocy wyładowań niezupełnych opisany w załączniku nr 3 do niniejszej rozprawy. Rezultaty badań oraz wynikające stąd pełniejsze zrozumienie zjawisk zachodzących podczas aktywacji WW FPE umożliwiły autorowi udoskonalenie konstrukcji aktywatorów przemysłowych i metod aktywacji, co chronione jest dalszymi czterema patentami [326, 328, 329, 332].

Rozdział 1

AKTUALNY STAN LITERATURY

1. ADHEZJA POLIMERÓW

Pojęcie adhezji rozumiana jest jako zjawisko łączenia się WW dwóch różnych ciał doprowadzonych do wzajemnego kontaktu, wywołane działaniem sił międzycząsteczkowych [126, 162, 174, 269]. Może być również rozumiane, jak to zostało przyjęte w rozprawie, jako siła (lub praca) przypadająca na jednostkę powierzchni, niezbędna dla rozdzielenia przylegających do siebie ciał [12, 54, 162, 241]. Nauka o adhezji ma charakter interdyscyplinarny [49, 107, 190], a doświadczenia z zakresu technologii i użytkowania złączy adhezyjnych wyprzedzają często rezultaty badań podstawowych [269]. Różne teorie adhezji [54, 82, 84, 105, 106, 110, 132, 133, 269, 301] przyjmują odmienne zjawiska fizyczne i chemiczne za podstawę interpretacji wyników badań.

Do opisu zjawisk związanych z adhezją podczas klejenia, laminowania i drukowania FPO największe znaczenie mają teorie: oddziaływań międzycząsteczkowych, słabej warstwy granicznej, utleniania, mechanicznego rozwinięcia powierzchni i sieciowania, których krótką ocenę przedstawił autor w pracy [301]¹⁾. Do opisu tego służyć również może teoria podwójnej warstwy elektrostatycznej [55], będąca nadal przedmiotem kontrowersji, a traktująca adhezję jako wynik oddziaływań sił elektrostatycznych dalekiego zasięgu (do 1 μm). Każda z tych teorii tłumaczy jedynie pewien fragment zjawisk związanych z adhezją. Powszechnie uznaje się, że warunkiem koniecznym adhezji jest jak największe zbliżenie do siebie obu ciał tak, aby mogły wystąpić między nimi oddziaływania międzycząsteczkowe. Zasięg tych oddziaływań nie przekracza na ogół 1 nm [13, 290]. Syntetyczny opis adhezji na podstawie elementów teorii termodynamiki i zjawisk międzycząsteczkowych przedstawiono w monografii [269]. Stanowi on podstawę do interpretacji większości zjawisk fizycznych związanych z adhezją.

¹⁾ W dwuczęściowym artykule Lorkiewicz opisał problemy adhezji przy klejeniu metali (Polimery, nr 12, 1966, s. 553 i nr 1, 1967, s. 8).

2. CHARAKTERYSTYKA TERMODYNAMICZNA WARSTWY WIERZCHNIEJ

Swobodna energia powierzchniowa jest termodynamiczną miarą stanu WW FPO, stosowaną podczas jej oceny ze względu na adhezję. Jest ona równa liczbowo pracy potrzebnej do utworzenia jednostki powierzchni rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz podczas odwracalnego procesu izotermicznego. Bezpośrednie metody pomiaru swobodnej energii powierzchniowej mogą być stosowane jedynie dla układów dwufazowych ciecz-ciecz i ciecz-para [2, 14, 186].

Swobodną energię powierzchniową ciał stałych określa się metodami pośrednimi. Ze względu na jej wartość przyjmuje się podział ciał stałych [92] na ciała o dużej (większej od 200 mJ/m^2), średniej ($100+200 \text{ mJ/m}^2$) i małej (mniejszej od 100 mJ/m^2) wartości tej energii. Wszystkie polimery występujące w stanie stałym zaliczane są do ciał o małej wartości swobodnej energii powierzchniowej (γ_s). Wartość γ_s oraz jej zmiany zachodzące podczas modyfikacji WW FPO są wskaźnikami zmian stanu WW i nie obejmują warstw leżących w głębi materiału.

Do określania wartości γ_s mogą być stosowane następujące grupy metod:

- ekstrapolacja wyników pomiarów swobodnej energii powierzchniowej polimerów w stanie ciekłym do temperatury 293 K, przy zastosowaniu do obliczeń zależności zwanej parachorą [139],
- obliczeń za pomocą wzorów empirycznych [8] przedstawiających zależności między właściwościami fizycznymi polimeru (gęstość, ściśliwość, masa cząsteczkowa, moduł sprężystości i prędkość dźwięku w polimerze) a wartością γ_s ,
- pośrednich i bezpośrednich pomiarów kątów zwilżania θ polimerów różnymi cieczami [2, 4, 46, 65, 67, 104, 141, 144, 152, 166, 167, 176, 195, 213, 216, 220, 251, 252, 253] (również metody i urządzenia opracowane przez autora [327, 330, 331]), których wyniki stanowią podstawę do obliczeń wartości γ_s [3, 15, 20, 61, 62, 69, 73, 77, 104, 121+124, 169, 174, 204, 205, 210, 213, 251+253, 280+282, 286, 290, 291, 293].

Do określania wartości γ_s najczęściej stosowana jest metoda Owens-Wendta [3, 109, 124, 174, 180], w której wykorzystuje się wyniki pomiarów kątów zwilżania FPO wodą i dijdometanem. Wygodna jest również metoda Neumana [61] polegająca na pomiarze kątów zwilżania FPO tylko jedną cieczą. Jednak, jak wykazał autor [310], nie jest ona przydatna do badań wartości γ_s aktywowanej FPE.

Jako testy techniczne do oceny zmian stanu WW FPO zachodzących podczas aktywacji stosowane są pomiary czasu rozdziału cienkich warstw cieczy wzorcowych na pojedyncze krople [335, 341, 345]. Uzyskiwane tą metodą wyniki nie zawsze mogą być jednoznacznie interpretowane, gdyż wiele niekontrolowanych czynników związanych z wykonywaniem pomiarów ma istotny wpływ na ich rezultaty [250]. Brak jest również odpowiednich podstaw teoretycz-

nych dla pełnej oceny zjawisk zwilżania mieszaniną dwóch cieczy [85]. Dla tego metoda ta umożliwiła dokonanie przybliżonego oszacowania wartości γ_s^* , oznaczanego dalej symbolem γ_s^* .

Podstawą teoretyczną metod określenia wartości γ_s^* za pomocą pomiarów kątów θ są równania Younga i Dupre'a [2, 14, 72, 186]. Podczas formułowania tych równań przyjęto szereg założeń, które w układach rzeczywistych nie są spełnione. Do najważniejszych z nich należy założenie, że powierzchnia, na której spoczywa kropla pomiarowa, jest idealnie gładka, czysta oraz jednorodna pod względem chemicznym i fizycznym. Brak możliwości stworzenia takich warunków pomiarów wpływa na błąd metody oraz powoduje, że wyniki obliczeń wartości γ_s^* różnych FPO nie zawsze mogą być ze sobą porównywane. Decyduje o tym także różna struktura geometryczna badanych powierzchni, która wpływa na wartość kąta θ . Miarą liczbową chropowatości ciała materialnego jest współczynnik chropowatości r definiowany jako iloraz powierzchni zaobserwowanej i powierzchni nominalnej (idealnie gładkiej) tego ciała. Dla ciał gładkich zachodzi: $r \geq 2$ [139, 177]. Wpływ wartości r na kąty θ polimerów obserwuje się wówczas, gdy sumy wysokości wzniesień i przyległych głębokości wgłębień profilu chropowatości [336] są większe niż $0,1 \mu\text{m}$ [66, 168, 256]. Wpływ ten opisuje równanie Wenzela [14, 139, 291].

Niejednorodność powierzchni może być oceniana na podstawie histerezy kątów θ [100, 127, 152, 194, 206, 225, 262]. Zjawisko to polega na tym, że kropla cieczy osadzona na powierzchni FPO podczas zwiększania jej objętości tworzy z podłożem kąt większy od kąta powstającego podczas zmniejszania jej objętości. Skrajne wartości tych kątów θ_A i θ_R (nazywane w literaturze anglojęzycznej *advancing* θ_A i *rededing* θ_R *contact angles*) stanowią granice zjawiska histerezy. Według Hansena [93] dla FPE aktywowanej zachodzi: $\max(\theta_A - \theta_R) = 15 + 17^\circ$. Różnica ta zależy od rodzaju polimeru i np. dla polimetakrylanu metylu jest ponad dwukrotnie większa [51]. W ostatnio opublikowanych pracach [157, 228, 229] stwierdzono, że histereza kątów θ w układach z polimerami powstaje również wskutek oddziaływania grup polarnych znajdujących się na powierzchni (lub w WW) polimeru z cząsteczkami polarnymi cieczy zwilżającej. Istnieje zgodność ocen [100, 168, 257], że do obliczania wartości γ_s^* należy przyjmować wartość kąta $\theta = \theta_A$ (tzn. największą wartość kąta θ obserwowaną podczas zwiększania objętości kropli pomiarowej).

Przedmiotem wielu badań i analiz [52, 53, 69, 71, 73, 85, 108] było określenie wpływu adsorpcji na wartość γ_s^* . Wielu autorów uważa, że wpływ ten można pominąć [52, 53, 69, 71, 73, 257]. Natomiast według Gooda [85] wpływ adsorpcji na wartość γ_s^* może być pominięty wówczas, gdy $\theta > 0^\circ$, a według Huntsbergera [108] gdy $\theta > 5^\circ$. W układach FPE-woda-powietrze i FPE-dijodometan-powietrze warunek $\theta > 5^\circ$ jest zawsze spełniony. Dlatego stosując podczas określania wartości γ_s^* aktywowanych FPE jako cieczy pomiarowe wodę i diiodometan, można pominąć wpływ zjawisk adsorpcji [71].

Rezultaty badań kątów zwilżania aktywowanej FPE i obliczeń wartości γ_s^* różnymi metodami przedstawił autor w pracach [300, 304, 305, 306, 310, 312]. Z badań tych wynika, że dla określania wartości γ_s^* aktywowanych FPE korzystnie jest stosować bezpośrednio pomiary kątów zwilżania i metodę obliczeń opracowaną przez Owensa i Wendta [122, 124, 174].

3. TERMODYNAMICZNE WARUNKI ADHEZJI

W układach FPO-klej (farba) lub FPO-klej (farba)-FPO (układy: ciało stałe-ciecz lub ciało stałe-ciecz-ciało stałe, przechodzące w układy: ciało stałe-ciało stałe lub ciało stałe-ciało stałe-ciało stałe) adhezja zależy głównie od właściwości fizycznych i chemicznych FPO i kleju (farby) oraz od sposobu ich przygotowania i warunków łączenia [23]. Istnieje co najmniej kilkanaście czynników wpływających na tę adhezję [22]. W ujęciu termodynamicznym warunkiem koniecznym (ale nie zawsze wystarczającym) adhezji w układach ciało stałe-ciecz jest dobre zwilżanie przez ciecz uprzednio dokładnie oczyszczonej powierzchni ciała stałego [10, 21, 64, 74, 84, 132, 147, 281]. Jednym z czynników wpływających na proces zwilżania jest chropowatość zwilżanej powierzchni [165]. Jako kryterium oceny zwilżania przyjmuje się wartość współczynnika zwilżania S definiowanego wzorem: $S = W_a - 2\gamma_L$ (gdzie: W_a - praca adhezji, γ_L - swobodna energia powierzchniowa cieczy zwilżającej) [117, 124, 177, 281]. Dobre zwilżanie zachodzi wówczas, gdy: $S \geq 0$ [177, 207, 290], co równoważne jest warunkowi: $\Theta \leq 90^\circ$. W układach gdzie: $\Theta \leq 90^\circ$ wzrost chropowatości (wartości r) poprawia warunki zwilżania, natomiast w układach gdzie $\Theta > 90^\circ$, powoduje ich pogorszenie [132, 289]. Wartość kąta zwilżania mierzona na powierzchni FPO o chropowatości r (Θ_r) jest różna od wartości rzeczywistej kąta Θ . Według Dyckerhoffa i Sella [64] warunkiem dobrego zwilżania powierzchni chropowatej jest spełnienie zależności: $\Theta_r \leq 30^\circ$. Spadek wartości Θ_r wpływa na poprawę warunków zwilżania [289]. Opracowywane są różne modele opisujące proces zwilżania w zależności od właściwości cieczy zwilżającej [56]. Fowkes zaproponował, aby wartość γ_s^* przedstawiać w postaci sumy kilku składowych odpowiadających różnym typom oddziaływań międzycząsteczkowych [69, 70]. Wystarczy często ograniczyć rozważania do dwóch składowych: dyspersyjnej i niedyspersyjnej (polarnej) [113, 114, 116].

Sprzyjające zwilżaniu warunki istnieją wówczas, gdy:

$$\frac{\gamma_s^d}{\gamma_s} = \frac{\gamma_L^d}{\gamma_L} \quad \text{i} \quad \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s} = \frac{\gamma_L^p}{\gamma_L}, \quad \text{gdzie: } \gamma_s^d \quad \text{i} \quad \gamma_L^d - \text{składowe dyspersyjne } \gamma_s^*$$

i γ_L^p , γ_s^p i γ_L^p - składowe polarne (niedyspersyjne) γ_s^* i γ_L [124, 219, 281, 292].

Z doświadczeń przemysłowych wynika, że aby uzyskać dobrą adhezję między FPO a farbą drukarską, konieczne jest spełnienie warunku: $\gamma_s^* \geq \gamma_L + 10 \text{ mJ/m}^2$ [154]. Ponieważ według norm [335, 341] dla PE: $\gamma_s^* = 31 \text{ mJ/m}^2$, a dla większości farb z rozpuszczalnikami alkoholowymi: $\gamma_L = 22 \pm 28 \text{ mJ/m}^2$, spełnienie tego warunku wymaga zwiększenia wartości γ_s^* FPE, co uzyskuje się podczas jej aktywacji. Wartości γ_s^* aktywowanych FPE przeznaczonych do drukowania powinny wynosić $38 \pm 40 \text{ mJ/m}^2$, a FPE przeznaczonych do klejenia i laminowania $48 \pm 54 \text{ J/m}^2$ [154, 231]. Zastępowanie rozpuszczalników alkoholowych rozpuszczalnikami wodnymi, stosowanymi coraz powszechniej do klejów i farb powoduje konieczność wzrostu wartości γ_s^* aktywowanej FPO, a tym samym zwiększenia mocy aktywatorów [119, 170, 191, 245, 250, 274]. Moc ta powinna wzrosnąć o $50 \pm 300\%$ w stosunku do mocy obecnych aktywatorów [158]. Również wzrost prędkości wytłaczania FPO (obecnie do 3,33... m/s [246]), oraz wzrost prędkości przesuwu FPO podczas laminowania (do 5 m/s [136]) powoduje konieczność dalszego wzrostu mocy aktywatorów.

Zaobserwowano [64, 292], że o adhezji układu ciało stałe - ciecz, przechodzącego w układ ciało stałe - ciało stałe, decyduje wartość swobodnej energii międzyfazowej układu ciało stałe - ciecz (γ_{sL}). Wraz ze zmniejszaniem się wartości γ_{sL} obserwuje się wzrost adhezji. Prowadzi to do wniosku, że adhezja osiąga wartość maksymalną, gdy: $\gamma_{sL} = 0$. Według Pirmasensa [189] warunkiem uzyskania dobrej adhezji jest spełnienie zależności: $\gamma_{sL} < 1 \text{ mJ/m}^2$.

Istnieją rozbieżności w ocenie związków pomiędzy wartościami γ_s , γ_L , γ_{sL} i θ a adhezją. Niektórzy autorzy [10, 39, 147, 162, 202] uważają, że można określić bezpośrednio związki między tymi wielkościami. Stwierdzono liniową zależność między wartościami γ_s i γ_{sL} a adhezją różnych FPO z klejem epoksydowym [147] oraz między wartością wyrażenia: $(1 + \cos \theta)$ a adhezją PE z klejami epoksydowymi i poliamidowymi [10]. Pritykin i Demidenko opisali związki między wartością γ_s a adhezją różnych FPO i klejów butadienowych za pomocą równania kwadratowego [202]. Podobne zależności między adhezją różnych FPO z klejem epoksydowym przedstawiono w pracy [203]. Natomiast Gutowski [90] przedstawił analizę adhezji w różnych układach i wykazał jej zależności od parametrów termodynamicznych, takich jak: γ_s/γ_L^c , γ_{sL}/γ_L i γ_c/γ_L (gdzie: γ_L^c - swobodna energia powierzchniowa kleju (farby) po przejściu w stan stały, γ_c - krytyczna swobodna energia powierzchniowa ciała stałego określana metodą Zisman [227, 291]). Inni autorzy twierdzą [29, 42, 84, 126, 132, 163, 281, 289], że w ogólnym przypadku nie jest możliwe jednoznaczne określenie takich zależności, ze względu na różnorodny charakter dekohezji złączy adhezyjnych [244] oraz różne straty energii występujące podczas tego procesu [83, 163, 244].

4. ZMIANY WARSTWY WIERZCHNIEJ

Grubość WW modyfikowanych folii nie przekracza na ogół 100 nm [38, 181, 212, 221]. Zależy głównie od parametrów i metody modyfikacji. Podczas aktywacji FPO tworzy się WW o grubości 5±15 nm [94, 95, 125, 272]. Warstwa ta dzieli się na: warstwę zanieczyszczeń zewnętrznych (ok. 3 nm), warstwę adsorpcyjną (ok. 0,3 nm) i warstwę materiału, w której zachodzą zmiany pod wpływem aktywacji (1±10 nm) [94, 95]. Ze względu na niewielką grubość WW badania jej zmian wymagają bardzo czułych metod i przyrządów pomiarowych. Celem zwiększenia tych zmian i ułatwienia badań wielu autorów [130, 131, 249, 255] poddawało FPO znacznie dłuższemu działaniu wyładowań niezupełnych niż podczas aktywacji przemysłowej.

W badaniach WW i stanu powierzchni modyfikowanych FPO stosowane są następujące metody:

- mikroskopowe (głównie mikroskopii skaningowej) umożliwiające ocenę zmian geometrycznych powierzchni [7, 86, 129, 130], które okazały się przydatne podczas wcześniejszych badań prowadzonych przez autora [302, 307, 309, 311],
- spektroskopii w podczerwieni, które okazują się często zbyt mało czułe [40, 149, 150, 268, 284, 309],
- spektroskopii elektronowej (ang. ESCA, XPS), które umożliwiają pośrednie określenie składu WW o grubości do 10 nm [7, 25, 29, 32, 33, 36, 47, 101, 172, 259, 272, 284, 285] i uznawane są obecnie jako bardzo przydatne głównie do badań zmian związanych z utlenianiem WW FPO oraz do badań złączy adhezyjnych po ich zniszczeniu [266, 276].

Próby zastosowania metod elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ang. EPR, ESR) dla określenia zawartości form rodnikowych powstających w aktywowanej FPO [40, 248, 309] nie przyniosły pozytywnych rezultatów, gdyż większość tych form jest nietrwała i reagując gwałtownie z tlenem ulega natychmiastowemu przekształceniu (wysycaniu). Metoda masowej spektrometrii jonów wtórnych (ang. SIMS) [87] umożliwia badania WW o grubościach 0,5±10 nm [30] może być stosowana pod warunkiem dokładnego doboru parametrów strumienia jonów bombardujących powierzchnię FPO, tak aby nie powodować jej zmian podczas badań i aby ograniczyć gromadzenie się ładunku elektrycznego w badanym obciążeniu [22, 34, 35, 196].

Ze względu na trudności badawcze oraz różnorodność stosowanych metod eksperymentalnych brak jest dotychczas jednoznacznej interpretacji i oceny ilościowej zmian zachodzących w WW FPO podczas ich modyfikacji [19, 29, 39, 45, 120, 140, 150, 164, 199, 235, 249, 283]. Można jednak wyróżnić trzy podstawowe rodzaje zmian zachodzących na powierzchni i w WW FPO modyfikowanej metodami wyładowań niezupełnych, jarzeniowych i oddziaływania plazmą. Są to:

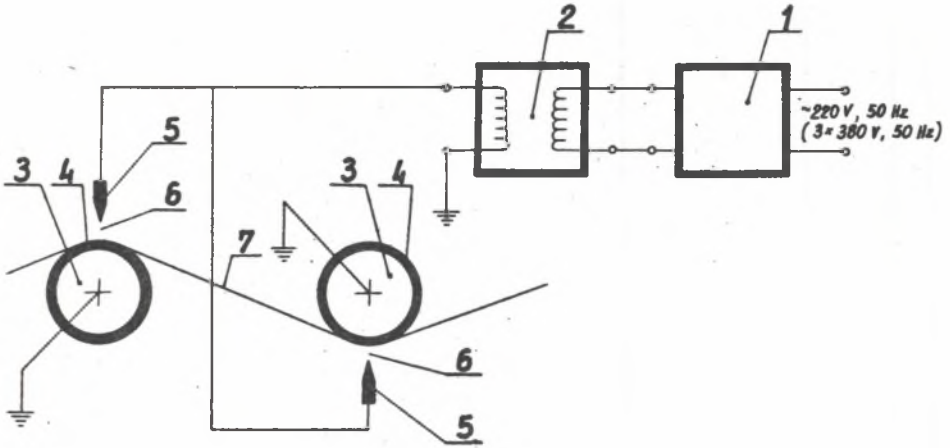
- usuwanie zanieczyszczeń zewnętrznych i części produktów procesu degradacji zachodzącego podczas wyładowania FPO (mechanizm tych zmian jest oczywisty i niekwestionowany [22, 34, 35, 75, 196]),
- zmiany kształtu powierzchni FPO [82, 130, 302, 307] oraz wzrost jej chropowatości [86, 164, 250, 261, 309] (podczas badań próbek aktywowanych z intensywnością stosowaną w procesach przemysłowych zmian takich nie stwierdzono [39, 120, 145, 155, 309]),
- zmiany chemiczne związane z powstawaniem w WW związków polarnych.

Zmiany chemiczne zachodzące pod wpływem działania na WW FPE zjonizowanych cząstek niezotermicznej plazmy niskotemperaturowej zależą od rodzaju wyładowań i gazu, w którym one zachodzą [41, 102]. Cząstki te uderzając o powierzchnię FPE powodują pękanie wiązań w łańcuchach PE. Powstają wówczas początkowo wolne rodniki, które, reagując głównie z ozonem, tlenem, cząsteczkami H_2O , grupami $-OH$ i ze sobą, tworzą związki polarne. Związki te zawierają m.in. grupy: $>C=O$ (karbonylowe), $-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (aldehydowe), $-OH$ (hydroksylowe) i $-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (karboksylowe), wchodzące w skład alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów organicznych [9, 27, 29, 50, 68, 134, 160, 175, 198]. Jednocześnie następuje degradacja utleniająca polimeru. Powstające w WW związki o charakterze polarnym powodują wzrost wartości γ_s^p , a tym samym wzrost wartości γ_s [39, 40, 135]. Podczas modyfikacji PE w atmosferze gazów szlachetnych oraz za pomocą promieni ultrafioletowych następuje również jego sieciowanie [22, 91, 221, 222, 226]. Prowadzi to, wskutek powstawania poprzecznych wiązań sieciujących, do silnego związania łańcuchów PE znajdujących się w WW z łańcuchami leżącymi w głębi materiału. Zjawisko to zachodzi również podczas wyładowań niezupełnych w powietrzu, jednak ze względu na niewielką grubość WW nie powoduje zmian właściwości mechanicznych FPE.

Wzrost adhezji będący następstwem tych procesów może być wyjaśniany przez teorię słabej warstwy granicznej [16] mówiącej o tym, że dekohezja złączy adhezyjnych zachodzi najczęściej w warstwie przypowierzchniowej jednego z materiałów.

5. WZROST WARTOŚCI γ_s FPO PODCZAS AKTYWACJI

O wzroście wartości γ_s zachodzącym podczas aktywacji FPO decydują głównie: cechy konstrukcyjne aktywatora (rys. 1), parametry procesu aktywacji i właściwości FPO.



Rys. 1. Schemat aktywatora folii

1 - generator; 2 - transformator wysokiego napięcia; 3 - elektroda uziemiona; 4 - izolacja elektrody uziemionej; 5 - elektroda wysokiego napięcia; 6 - szczelina powietrzna; 7 - aktywowana folia

Fig. 1. Drawing of corona treater for plastic film

1 - generator; 2 - high voltage transformer; 3 - ground electrode roll; 4 - dielectric coating of the ground electrode roll; 5 - high voltage electrode; 6 - air gap; 7 - film under treatment

5.1 Cechy konstrukcyjne aktywatora

Niektóre cechy konstrukcyjne aktywatora (niezmienne podczas aktywacji) wpływają pośrednio na zmiany wartości γ_s . Do cech takich zaliczyć można: grubość i rodzaj izolacji elektrycznej elektrod, kształt i wymiary elektrod wysokiego napięcia (EWN), liczbę EWN oraz rodzaj wałków prowadzących FPO.

Grubość i rodzaj materiału izolacyjnego decydują o pojemności elektrycznej układu elektrod. Wpływają zatem na warunki dopasowania elektrycznego odbiornika (układu elektrod) i źródła (układu generatora z transformatorem) [247, 267, 296, 303, 308], a tym samym na wykorzystanie energii generatora. Wzrost grubości izolacji utrudnia wzrost wartości γ_s [39, 119]. Izolacja elektrod jest najsłabszym, ze względu na uszkodzenia, elementem aktywatora. Dlatego minimalna grubość tej izolacji powinna być dobierana ze względu na jej trwałość. Istnieją również układy elektrod bez izolacji. Porównanie obu rodzajów układów przedstawiono w pracy [260]. Grubość izolacji z gumy silikonowej powinna wynosić 2+4 mm [159, 218, 234]. Grubość izolacji poliestrowej może wynosić 0,2+0,6 mm [158]. Z doświadczeń autora wynika jednak, że tak cienka warstwa izolacyjna poliestru ma niewystarczającą trwałość. Stosując izolację z krajowej gumy silikonowej Polastosil M60 o grubości ok. 3 mm uzyskuje się największą zależ-

ność pomiędzy trwałością izolacji a wynikami aktywacji. Zwiększenie trwałości izolacji można uzyskać stosując konstrukcję elektrody opracowaną przez autora, a charakteryzującą się tym, że materiał izolacyjny chroniony jest przez ścianki metalowe elektrody [326].

Kształt i wymiary EWN decydują o niejednorodności pola elektrycznego w przestrzeni międzyelektrodowej oraz wpływają na dopasowanie odbiornika do źródła [303, 308]. Determinują czas przebywania FPO w strefie wyładowań niezupełnych. Wpływają na energię uzyskiwaną przez cząstki plazmy, a tym samym na wartość γ_s [303]. Wraz ze wzrostem częstotliwości wyładowań szerokość EWN powinna maleć [234]. W literaturze brak jest oceny zależności między wymiarami EWN, prędkością przesuwu FPO i zmianami wartości γ_s . Opisane są natomiast różne konstrukcje EWN [138, 201, 233, 303, 332].

Brak jest także zgodności w ocenach wpływu liczby EWN na zmiany wartości γ_s . Dominuje pogląd, że aktywacja powinna być prowadzona za pomocą jednej EWN [103, 119, 247], co znajduje potwierdzenie w konstrukcji aktywatorów [298]. Nie zaobserwowano istotnych zmian wartości γ_s FPE podczas aktywacji za pomocą jednej, dwóch i czterech EWN [39], co jest zgodne z wynikami pracy [178]. Według Hansmanna [95] wraz ze wzrostem liczby EWN od jednej do czterech, wartość γ_s wzrasta nieliniowo, natomiast według Ojdrama i Ebbera [172] wzrost wartości γ_s jest wprost proporcjonalny do liczby EWN. Wyniki badań przedstawione w pracach [39] i [172] oraz wyniki uzyskane przez autora [299] nie są zgodne. Wytłumaczeniem tych niezgodności może być hipoteza, że w treści prac [95] i [172] pominięto informację, iż podczas włączania do pracy kolejnych EWN zwiększana była moc generatorów.

Wałki z radełkowaną powierzchnią przeznaczone do prowadzenia aktywowanej FPE wpływają korzystnie na wzrost wartości γ_s [103]. Powodują one wzrost chropowatości powierzchni folii (wzrost wartości r), co ułatwia procesy zwilżania. Brak jest pełnej oceny wpływu tego elementu konstrukcyjnego aktywatora na zmiany wartości γ_s aktywowanej FPO. W produkowanych obecnie standardowych aktywatorach nie stosuje się takich wałków.

5.2. Parametry procesu aktywacji

Podstawowymi parametrami procesu aktywacji są: wartość energii (E_j) na jednostkę powierzchni aktywowanej FPO przeniesionej przez strumień plazmy, prędkość przesuwu FPO, częstotliwość napięcia zasilającego EWN oraz szczelina powietrzna między elektrodami.

Wyniki badań przedstawione w pracach [118, 158, 159, 199, 234, 245, 254] wskazują na to, że podstawowym czynnikiem wpływającym na wzrost γ_s jest wartość E_j .

Część autorów [218, 242] słusznie zwraca uwagę na różnicę, jaka istnieje pomiędzy energią wydzielaną na wyjściu generatora a energią dostarczaną do przestrzeni międzyelektrodowej, stanowiącą podstawę do określania

wartości E_j . Jednak brak jest publikacji o wynikach prac ustalających liczbowe związki między γ_s i E_j dla aktywowanych FPO, które mogłyby stanowić podstawę do określenia parametrów aktywacji. Znane są natomiast wyniki prac, w których ustalono empirycznie związki między wartościami γ_s^* i E_j , przydatne dla przemysłowych procesów aktywacji. W celu uzyskania wartości γ_s^* z przedziału $36+45 \text{ mJ/m}^2$ należy (w zależności od rodzaju FPE) stosować w procesie aktywacji wartości E_j z przedziału $150+980 \text{ J/m}^2$ [199], $320+1950 \text{ J/m}^2$ [118, 234, 245], $780+2400 \text{ J/m}^2$ [159]. Inni autorzy [39, 103, 137, 172, 193, 263, 270, 287] podzielając tezę o podstawowym znaczeniu wartości E_j przedstawiają zmiany γ_s (lub γ_s^*) w zależności od natężenia prądu wyładowczego płynącego między elektrodami aktywatora. Dane te są jednak niewystarczające do określenia zależności γ_s od E_j . Brak jest również możliwości wzajemnego porównywania wyników uzyskanych przez tych autorów ze względu na różne metody pomiarów prądu wyładowczego. Niektóre z tych wyników przeliczone na porównywalne warunki aktywacji dają wartości E_j różniące się o dwa rzędy wielkości (np. z prac [172] i [263]), inne zaś są niekompletne [137, 270]. Ze względu na różnorodne warunki i metody badań oraz duże różnice wartości E_j dane przedstawione w literaturze nie mogą być przyjmowane bezkrytycznie jako podstawa doboru wartości E_j podczas aktywacji folii z krajowego PE.

Zmiana prędkości przesuwu FPO, przy stałej mocy wyładowań niezupełnych, powoduje zmianę wartości E_j oraz zmianę czasu działania na FPO strumienia plazmy. Powszechnie interpretuje się zachodzące wówczas zmiany wartości γ_s jedynie jako wynik zmian wartości E_j . Jednak uważna analiza zależności graficznych między γ_s i E_j przedstawionych w kilku pracach [119, 270, 287] pozwala dostrzec, że zmiany wartości γ_s zachodzące przy stałej mocy wyładowań nie są odwrotnie proporcjonalne do zmian prędkości przesuwu FPO, a zatem powodowane są również przez inne czynniki. Według autora czynnikami tymi są: zmiana czasu oddziaływania strumienia plazmy na FPO (wzrost prędkości przesuwu FPO powoduje skrócenie tego czasu), zmiana szerokości strefy objętej wyładowaniami (wzrost prędkości przesuwu FPO powoduje wzrost szerokości tej strefy) oraz zmiana turbulencji plazmy, ozonu i powietrza w przestrzeni międzyelektrodowej (wzrost prędkości przesuwu FPO powoduje częściowe usuwanie ozonu ze strefy wyładowań, zmianę kierunku przepływu plazmy oraz zmianę kątów padania cząstek plazmy na powierzchnię FPO). Brak jest jednak wystarczających podstaw teoretycznych i wyników badań, które umożliwiłyby liczbowe określenie wpływu każdego z tych czynników na wartość γ_s . Zmiany prędkości przesuwu FPE podczas aktywacji powodują również zmiany adhezji [192]

Częstotliwość (f) napięcia zasilającego układ elektrod decyduje o dopasowaniu elektrycznym odbiornika i źródła. Ze względu na sprawność energetyczną aktywator pracuje prawidłowo wówczas, gdy obciążenie generatora (transformator wysokiego napięcia, układ elektrod i przewody łączące) ma charakter czynny, tzn. gdy reakcja pojemnościowa tego układu równa

jest reaktancji indukcyjnej. Głównym źródłem reaktancji pojemnościowej jest pojemność elektryczna układu elektrod i w niewielkim stopniu pojemność elektryczna uzwojeń transformatora wysokiego napięcia, a głównym źródłem reaktancji indukcyjnej jest indukcyjność uzwojeń tego transformatora [183, 184, 185, 308]. Niedopasowanie elektryczne odbiornika i źródła może powodować do 50% strat energii w aktywatorze [158, 232, 267]. Brak znajomości warunku dopasowania lub niewłaściwa jego interpretacja są przyczyną przyjmowania różnych wartości mocy generatora dla tych samych warunków procesu aktywacji [48]. Zalecane są następujące przedziały częstotliwości wyładowań niezupełnych podczas aktywacji FPO: $10 \leq f \leq 25$ kHz [235], $8 \leq f \leq 32$ kHz [48], $20 \leq f \leq 40$ kHz [199]. Celem ograniczenia hałasu powstającego podczas wyładowań niezupełnych musi być zachowany warunek: $f \geq 6$ kHz. Wówczas poziom dźwięku generowanego przez te wyładowania nie przekracza 90 dB [118]. Ojdrum i Ebber [172] opublikowali wyniki badań procesu aktywacji, gdy: $f = 50$ Hz. Uzyskane rezultaty należy ocenić krytycznie głównie ze względu na małą wydajność procesu (prędkość przesuwu FPO: 0,067 m/s). Wraz ze wzrostem częstotliwości poprawiają się warunki pracy układu elektrod ze względu na niższą wówczas wartość napięcia elektrycznego, a wyładowania niezupełne stają się bardziej równomierne [48, 311]. Zmniejsza to obciążenie izolacji elektrod i powoduje zwiększenie jej trwałości. W warunkach pełnego dopasowania elektrycznego odbiornika i źródła oraz przy stałej mocy generatora zmiany częstotliwości w przedziale wartości najczęściej stosowanych w procesach przemysłowych, tzn. dla: $10 \leq f \leq 40$ kHz nie powodują istotnych zmian wartości η_g aktywowanej FPO [158].

Dla wartości $f \leq 50$ kHz odległość pomiędzy elektrodami (szczelina) nie powinna przekraczać 3 mm [218, 247, 267]. W pracy [232] stwierdzono, że szczelina może zmieniać się w granicach 1÷3 mm. Wraz ze wzrostem szczeliny, przy stałej mocy dostarczanej do układu elektrod, maleje wartość η_g aktywowanej FPE [193]. Z doświadczeń autora wynika [299], że ze względu na wartość η_g aktywowanej FPE oraz ze względu na szkodliwe dla obsługi i urządzenia działanie ozonu powstającego podczas wyładowań niezupełnych, odległość między elektrodami powinna być jak najmniejsza. Dolne ograniczenie tej odległości wynosi ok. 0,5÷1,0 mm i wynika z nierówności powierzchni oraz z pofałdowań wytłaczanej FPO.

Wpływ odległości od głowicy wytłaczarki do miejsca położenia elektrod aktywatora na wartość η_g nie jest wystarczająco poznany. W doniesieniach [103, 137] sugeruje się, że odległość ta powinna być jak najmniejsza. Ogranicza się w ten sposób migrację na powierzchnię FPE składników dodatkowych i krótkich łańcuchów PE przed jej aktywowaniem oraz wykorzystuje się efekt niepełnego schłodzenia folii [137]. Efekt ten został wykorzystany w nowym sposobie i urządzeniu do aktywacji FPO bezpośrednio za głowicą wytłaczarki, opracowanym przez autora [328].

Skromne wyniki badań wpływu wilgotności względnej i temperatury powietrza na wartość γ_s nie stanowią wystarczającej podstawy do sformułowania wniosków. W pracach [39, 217] wpływu takiego nie zauważono, natomiast w pracy [31] stwierdzono, że wraz ze wzrostem wilgotności względnej powietrza należy zwiększać moc wyładowań niezupełnych, aby utrzymać stałą wartość γ_s . Badania WW polimerów metodą ESCA [143] wykazały, że adsorbowane na powierzchni polimeru cząsteczki wody powodują zmianę orientacji cząsteczek polimeru, a tym samym zmianę adhezyjnych właściwości WW.

5.3. Właściwości aktywowanej FPE

Wraz ze wzrostem gęstości PE, z jakiego wytłaczana jest folia, obserwuje się podczas aktywacji ze stałą wartością E_j spadek wartości γ_s [149, 150, 270]. Spowodowane to jest wzrastającym udziałem w WW fazy krystalicznej PE, mniej podatnej na utleniające działanie plazmy [50, 94]. Aktywując w takich samych warunkach FPE o gęstościach 940 kg/m³ i 920 kg/m³ otrzymuje się wartości γ_s różniące się o około 5 mJ/m² [149, 150].

Ze względu na zawartość masy środków poślizgowych stanowiących składniki dodatkowe PE, przyjęty jest podział FPE na trzy grupy: o małej (do 0,04%), o średniej (0,04+0,09%), i o dużej (powyżej 0,09%) zawartości tych środków [158]. Wraz ze wzrostem prędkości wytłaczania FPE obserwuje się tendencję do zwiększania zawartości tych środków do poziomu 0,2% [146]. Migrują one do WW głównie bezpośrednio po wyłoczeniu FPE [81]. Istnieją rozbieżności w ocenach wartości E_j niezbędnej do uzyskania różnych wartości γ_s w zależności od zawartości w FPE środków poślizgowych. Do osiągnięcia wartości $\gamma_s^* = 39$ mJ/m² potrzebne są we wspomnianych trzech grupach FPE następujące wartości E_j : 520, 780 i 1110 J/m² [119, 234, 254]. Natomiast według Maynarda [159] wartości te wynoszą odpowiednio: 870, 1080 i 1300 J/m². Nie podano jednak rodzaju PE, z jakiego wytłaczano badaną FPE oraz warunków aktywacji. Ogólnie stwierdzić można, że wraz ze wzrostem zawartości w FPE środków poślizgowych należy podczas aktywacji zwiększać wartość E_j [118, 119, 158, 159, 193, 234, 245].

Brak jest zgodności w ocenach związku między zawartością środków antyblokingowych [337] a wartością γ_s . W pracy [158] przedstawiono, że środki te znacznie utrudniają wzrost wartości γ_s , natomiast według innych autorów [211, 217, 234] nie mają one wpływu na wzrost wartości γ_s .

Wpływ grubości aktywowanej FPE na wartość γ_s nie jest dostatecznie zbadany. Allan zauważył [5], że wzrost grubości FPE utrudnia wzrost wartości γ_s , a Kochmann twierdzi [137], że proporcjonalnie do wzrostu grubości FPE wzrasta koncentracja środków poślizgowych migrujących do WW.

Wpływ temperatury aktywowanej FPE na wartość γ_s nie jest wystarczająco poznany. Według Kochmanna [137] powyżej pewnej, charakterystycznej dla danego PE temperatury powstają korzystne warunki do prowadzenia procesu aktywacji. Dla PE stosowanego podczas badań opisanych w pracy [137] temperatura graniczna wynosiła 315 K. Natomiast Baszkin i inni [11] nie

zaobserwowali podczas aktywacji FPE zmian wartości Θ (γ_s) w zakresie temperatury 293±353 K. Honkanen sformułował wniosek [103], że wzrost temperatury wytłaczania FPE ułatwia proces aktywacji.

Sposób i intensywność chłodzenia FPE podczas wytłaczania wpływają na szybkość migracji środków poślizgowych na jej powierzchnię oraz na udział fazy krystalicznej w WW, a tym samym na wartość γ_s [66]. Nie stwierdzono natomiast wpływu stopnia rozdmuchiwania folii na wartość γ_s . Autorowi nie są znane publikacje przedstawiające wyniki analizy i oceny ilościowej wpływu tych parametrów na wartość γ_s aktywowanej FPE.

6. PODSUMOWANIE

Przegląd literatury oraz niektóre wyniki badań autora są podstawą do sformułowania następujących wniosków:

1. Podczas modyfikacji WW FPE przeznaczonych do klejenia, laminowania i drukowania stosuje się najczęściej metodę aktywacji. Parametry procesu aktywacji określone są w sposób przybliżony za pomocą pomiarów czasu rozdzielenia cienkich warstw cieczy wzorcowych na pojedyncze krople. Dlatego podczas przemysłowych procesów aktywacji FPE stosuje się często niepotrzebnie za dużą intensywność wyładowań niezupełnych (za dużą wartość E_j).

2. Do określania wartości γ_s aktywowanych FPE może być używana metoda Owensa-Wendta z zastosowaniem jako cieczy pomiarowych wody i diiodometanu. Pomiar kąta Θ może być wykonywany z wystarczającą dla celów badawczych dokładnością za pomocą odpowiedniego mikroskopu poziomego (goniometru). Do obliczeń wartości γ_s należy przyjmować wartość Θ_A .

3. Aby ograniczyć wpływ błędów przypadkowych występujących podczas pomiarów kąta Θ i adhezji, które wynikają między innymi z odstępstw od założeń równań Younga i Dupre, należy stosować metody statystyki matematycznej do opracowywania wyników badań.

4. Miarą stopnia aktywacji FPE może być wartość γ_s lub γ_s^* . Ze względu na dużą liczbę czynników wpływających na adhezję oraz zależność wyników badań od stosowanych metod pomiarowych, związki między γ_s^* lub γ_s a adhezją powinny być wyznaczone indywidualnie dla układu, w którym badana jest adhezja.

Uogólnienia wyników badań na inne układy można dokonywać jedynie w ograniczonym zakresie.

5. Podstawowym czynnikiem decydującym o wzroście wartości γ_s aktywowanej FPE oraz o adhezji pomiędzy tą folią i klejami (lub farbami) jest wartość E_j . Wyznaczać ją należy doświadczalnie dla różnych FPE.

6. Zmiany częstotliwości napięcia zasilającego układ elektrod aktywatora w przedziale 10±40 kHz nie wpływają praktycznie na wartość γ_s , pod warunkiem zachowania stałej wartości E_j .

7. Zmiany prędkości przesuwu FPE lub zmiany wymiarów EWN powodują zmiany czasu oddziaływania strumienia plazmy na WW tej folii. Zmieniają również warunki panujące w przestrzeni międzyelektrodowej. Potrzebne są dalsze badania wpływu zmian tych czynników na stan WW FPE i na wartość adhezji w układach z aktywowaną FPE.

8. Przy stałej wartości E_j wzrost odległości między elektrodami aktywatora powoduje zmniejszenie wartości γ_s^* . Dlatego podczas aktywacji FPE należy utrzymywać tę odległość w zakresie 0,5±1 mm.

9. Wzrost grubości izolacji elektrod utrudnia wzrost wartości γ_s^* podczas aktywacji, ale jednocześnie zwiększa trwałość tej izolacji. Stosując jako materiał izolacyjny gumę silikonową Polastosil M60 o grubości 3 mm, uzyskuje się wystarczającą trwałość izolacji przekraczającą średnio 3000 godzin.

10. Niekwestionowany jest negatywny wpływ środków poslizgowych na adhezję w układach z FPE zawierającą te środki.

Konieczna jest jednak ilościowa ocena tego zjawiska oraz ocena wpływu na adhezję innych składników dodatkowych PE, z którego wytłaczana jest folia.

Przedstawione spostrzeżenia i wnioski ograniczone zostały do najbardziej istotnych problemów z zakresu aktywacji FPE przeznaczonych do klejenia, laminowania i drukowania oraz z zakresu konstrukcji i eksploatacji aktywatorów.

Rozdział 2

TEZA I CEL ROZPRAWY

Wyniki analizy stanu wiedzy z zakresu modyfikacji WW FPE stanowią podstawę do przyjęcia następującej tezy rozprawy:

Niektóre składniki dodatkowe w PE ułatwiające proces wytłaczania i kształtujące korzystne właściwości użytkowe FPE zmniejszają jej adhezję do klejów i farb drukarskich. Szczególnie niekorzystny wpływ na tę adhezję wywierają środki poślizgowe. Zmiany WW FPE zachodzące podczas aktywacji i powodujące zmiany adhezji zależą głównie od koncentracji środków poślizgowych w WW oraz od parametrów technologicznych procesu aktywacji, przede wszystkim takich, jak: jednostkowa energia wyładowań niezupełnych, prędkość przesuwu FPE podczas aktywacji, szerokość strefy wyładowań niezupełnych.

Niewystarczająca znajomość zależności między parametrami technologicznymi procesu aktywacji a adhezją w układach z aktywowaną FPE jest przyczyną trudności w prawidłowym doborze tych parametrów. Stanowi również istotne ograniczenie w procesach konstrukcji i eksploatacji aktywatorów. Jest często powodem nadmiernego zużycia energii elektrycznej podczas aktywacji. Dlatego konieczne jest lepsze poznanie tych zależności i sformułowanie wniosków, które mogłyby stanowić podstawę właściwego doboru parametrów technologicznych procesu aktywacji FPE oraz prawidłowej konstrukcji aktywatorów.

Celem rozprawy jest oprócz celów części doświadczalnej, krytyczna analiza aktualnego stanu literatury z zakresu adhezji i modyfikacji warstwy wierzchniej polimerów oraz na tej podstawie sformułowanie wniosków o charakterze ogólniejszym. Wykonano to w rozdziale 1.

Celem poznawczym części doświadczalnej rozprawy jest zbadanie:

- wpływu wartości E_j na zmiany parametrów termodynamicznych WW FPE,
- związków ilościowych między wartością E_j a adhezją w układach: aktywowana FPE wytwarzana z PE o różnej zawartości składników dodatkowych - klej epoksydowy oraz w układach z tą folią i z klejem poliuretanowym,
- wpływu prędkości przesuwu FPE podczas aktywacji na adhezję we wspomnianych wyżej układach,
- wpływu szerokości EWN na wartość E_j niezbędną do uzyskania maksymalnej adhezji,
- zmian geometrycznych i chemicznych, głównie utleniania WW FPE, zachodzących podczas aktywacji.

Celem utylitarnym rozprawy jest określenie zasad doboru wartości E_j w procesie aktywacji folii z wybranych typów krajowego PE. Celem tym jest również sformułowanie podstaw konstrukcji elektrod i doboru mocy aktywatorów.

Zrealizowanie celu rozprawy wymagało przeprowadzenia rozległych badań o charakterze interdyscyplinarnym. Badania te podzielono na dwie części. Część pierwsza obejmuje badania rozpoznawcze, których celem jest ustalenie rodzaju i zakresu badanych parametrów, dobór metod badawczych oraz wybór krajowego PE do wytłaczania badanej folii. Część druga obejmuje badania zasadnicze, których wyniki wykorzystano do określenia wpływu parametrów technologicznych procesu aktywacji na adhezję aktywowanej FPE. Część ta obejmuje również badania uzupełniające, których wyniki służą do potwierdzenia i uogólnienia wyników badań zasadniczych.

Rozdział 3

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. APARATURA

Do wytwarzania badanej FPE zastosowano wyciśkarkę T-60 produkcji krajowej (ZMCh "Metalchem" Gliwice) wyposażoną w standardowy ślimak o średnicy 60 mm oraz wyciśkarkę laboratoryjną 25D produkcji RFN (Brabender OHG Duisburg) o średnicy ślimaka 19,1 mm. PE do wyciskania folii o różnej zawartości składników dodatkowych przygotowywano za pomocą mieszarki P600 (wyposażonej w płaszcz grzejny) produkcji RFN (Brabender OHG Duisburg).

Rozkład masy cząsteczkowej PE stosowanego podczas badań zasadniczych (załącznik nr 1) oznaczono za pomocą chromatografu żelowego GPC produkcji USA (Waters Comp.).

Aktywację prowadzono na stanowisku badawczym (załącznik nr 2) wykonanym według patentu autora [333]. Stanowisko to wyposażono w aktywator lampowy AFL-1 produkcji krajowej (OBRMIUCH "Metalchem" Toruń), którego generator pracuje w zakresie częstotliwości 22+26 kHz.

Pomiary mocy wyładowań niezupełnych wykonywano za pomocą specjalnie skonstruowanego w tym celu watomierza hallotronowego (załącznik nr 3).

Do pomiarów kątów zwilżania FPE zastosowano mikroskop poziomy opracowany i zbudowany w Centralnym Laboratorium Optyki w Warszawie.

Pomiary adhezji wykonywano za pomocą zrywarki Tiratest 2160 produkcji NRD (WMK "Fritz Heckert"), stosując podczas badań zasadniczych głowicę pomiarową o zakresie 5 kN.

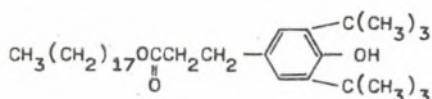
Do oceny powierzchni badanych próbek stosowano elektronowy mikroskop skaningowy "Novascan 30" produkcji RFN ("Option") o praktycznej zdolności rozdzielczej ok. 100 nm.

Badanie utlenienia WW FPE prowadzono za pomocą spektrometru promieniowania beta ESCA-3 produkcji Wielkiej Brytanii (VG Scientific).

2. MATERIAŁY

FPE wyciskano z następujących typów i odmian krajowego PE małej gęstości: II/003/G0, II/003/G1, II/007/G1, II/020/F0 i II/020/F125 (oznaczenia według normy [338]) produkcji MZRIp w Płocku i ZCh Blachownia w Kędzierzynie-Koźlu. Badaniom zasadniczym poddawano próbki FPE z granulatu II/020/F0, do którego wprowadzano podczas badań składniki dodatkowe: sro-

dek poślizgowy Crodamid OR (amid kwasu oleinowego: $R - C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, oznaczany dalej symbolem COR) produkcji angielskiej (Croda Chemicals Ltd), przeciwutleniacz Irganox 1076 (ester octadecylowy kwasu propionowego):



produkcji szwajcarskiej (Ciba-Geigy) oraz środek antyblokingowy Ovispol (polistyren sieciowany) produkcji krajowej (ZCh Oświęcim). Składniki te stosowane są na skalę przemysłową podczas produkcji granulatu PE.

Do pomiarów kątów zwilżania stosowano dwukrotnie destylowaną wodę (H_2O) i diiodometan (CH_2I_2) produkcji austriackiej (Loba, Wien).

Do badań zasadniczych adhezji nieaktywowanych i aktywowanych próbek FPE zastosowano żywicę epoksydową Epidian 57 z utwardzaczem Z-1 (techniczna trietylenotetraamina) produkcji krajowej (ZCh Sarzyna - Nowa Sarzyna) zwane dalej klejem epoksydowym. W ograniczonym zakresie zastosowano żywicę poliuretanową 2K-LF500A z utwardzaczem Harter 424 produkcji RFN (Herberts SCS, Wuppertal) zwane dalej klejem poliuretanowym. Kleje epoksydowe i poliuretanowe są zalecane do klejenia tworzyw sztucznych [1, 80]. Klej 2K-LF500A jest klejem bezrozpuszczalnikowym znajdującym coraz szersze zastosowanie w nowoczesnych układach przemysłowych laminowania FPO [278, 279]. Do badań adhezji stosowano również żółtą farbę nitrocelulozową typu Rotoflex LF produkcji szwedzkiej (Grafisk Färg).

3. METODYKA PRZYGOTOWANIA PRÓBEK I PRZEPROWADZANIA POMIARÓW

Jako podstawową zasadę przyjęto, że badane próbki powinny być wytworzone w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków przemysłowych (szczególnie w zakresie wytłoczenia i aktywacji).

3.1. Przygotowanie próbek

Dokładnie odważoną ilość granulatu PE umieszczano w zbiorniku mieszarki P600 i ogrzewano do temperatury 343 K. Podczas ogrzewania mieszadła mieszarki obracały się z prędkością kątową 0,119 rd/s. Po osiągnięciu przez granulát zadanej temperatury dozowano przez kilka minut odpowiedni składnik dodatkowy, po czym proces mieszania kontynuowano przez 3 godziny. Próbki FPE z granulatów przygotowywanych przez wytwórcę (II/003/G1, II/020/FO, II/020/F125) wytwarzano metodą wytłoczenia z rozdmuchiwaniami w linii produkcyjnej z wytłaczarką T60. Wszystkie próbki FPE poddawane badaniom szczegółowym wytłaczano za pomocą wytłaczarki laboratoryjnej 25D

(Brabender). Próbki o grubości 180 μm wytłaczane były zarówno w postaci rękawa folii (wytłaczanie z rozdmuchiwaniem), jak i w postaci taśmy (stosowano wówczas głowicę szczelinową). Czas od momentu wytłoczenia do momentu aktywacji nie przekraczał 1 godziny. Moc wyładowań niezupełnych była zmieniana w pełnym zakresie mocy generatora (do 1,5 kW). Długości EWN wynosiły 100 lub 400 mm. Podczas badań zasadniczych używano EWN o szerokości 5 mm (wyposażenie standardowe aktywatora ALF-1). Częstotliwość robocza generatora wynosiła 22,5 kHz. Zwracano szczególną uwagę na równoległe ustawienie obu elektrod i tym samym na utrzymanie stałej szczeliny w strefie wyładowań. Podczas aktywacji temperatura otoczenia wynosiła 294±298 K, a wilgotność względna powietrza 50 ± 3%.

3.2. Pomiary kąta zwilżania

Krople pomiarowe (H_2O i CH_2Cl_2) o stałej objętości 2 mm³ osadzano za pomocą mikropipety na próbki FPE mocowane na stoliku pomiarowym mikroskopu poziomego. Przy tej objętości promienie kół utworzonych przez krople pomiarowe na powierzchni badanych próbek zawierały się w przedziale 0,98±1,21 mm. Można zatem przyjąć, że krople nie ulegały deformacji wskutek oddziaływania grawitacyjnego (obowiązywał model kulisty kropli pomiarowej [65, 100]). Dokonywano pomiarów kąta Θ_A , który oznaczany jest w dalszej części tekstu symbolem Θ . Błąd pomiaru nie przekraczał 2°. Na każdej z próbek osadzano po 10 kropli pomiarowych. Dla każdej kropli mierzono kąty Θ w dwóch przeciwległych jej punktach. Jako wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z obu pomiarów. Jeżeli różnica między wynikami tych pomiarów była większa niż 3°, to przyjmowano, że kropla jest zdeformowana i nie uwzględniano jej podczas dalszych pomiarów.

Do obliczeń wartości $\bar{\theta}_s$ przyjmowano średnią arytmetyczną z dziesięciu wartości tak określonych kątów, zaokrągloną do najbliższej liczby całkowitej. Pomiary przeprowadzano w temperaturze 294±298 K i wilgotności względnej 50 ± 3%. Zmiany temperatury w tym przedziale wartości nie powodowały istotnych błędów pomiarowych [182].

3.3. Pomiary adhezji

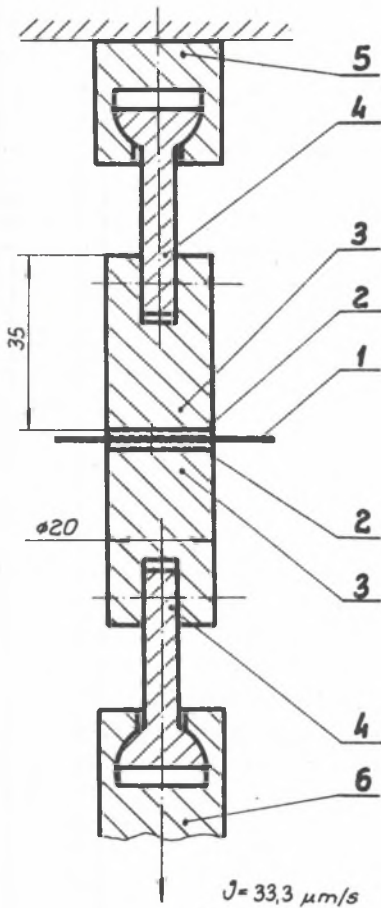
Podczas badań rozpoznawczych adhezję badano w układach: FPE - farba drukarska (F) i FPE - klej (K). Próbki do badań w układzie F aktywowano stosując różne wartości E_j z przedziału: $0 \leq E_j \leq 10 \text{ kJ/m}^2$. Następnie według specjalnie opracowanej w tym celu metodyki [112] próbki te pokrywano farbą o grubości warstwy około 6 μm . Po wyschnięciu farby nakładano na nią warstwę kleju i folię aluminiową. Próbki poddawano ścisaniu (naprężenie ściskające: 10 kPa) przez czas zalecany przez wytwórcę kleju (w zależności od rodzaju kleju czas ten wynosił od 24 do 120 godzin). Do badań przyjmowano próbki o długości 350 mm i szerokości 25 mm.

Badania adhezji przeprowadzono metodą oddzierania [340]: oddzierania pod kątem 180° [342, 344] i oddzierania pod kątem $2 \times 90^{\circ}$ [343]. Prędkość uchwytu ruchomego zrywarki podczas oddzierania wynosiła 1,667 mm/s. Wykres wartości siły oddzierającej w zależności od czasu wykonywano za pomocą rejestratora X-Y. Skonstruowano elektroniczny układ całkujący, który umożliwiał pomiar energii traconej podczas oddzierania. Jako wynik pojedynczego pomiaru przyjmowano średnią siłę oddzierania na długości 150 mm oróbki. Jako wynik badania przyjmowano (zgodnie z normami [342, 343]) średnią arytmetyczną z dziewięciu pojedynczych pomiarów. Badania prowadzono w temperaturze otoczenia 294 ± 298 K i wilgotności względnej powietrza $50 \pm 3\%$. Próbkę do badań w układzie K przygotowano podobnie z tą jedynie różnicą, że nie pokrywano ich farbą. Sposób i warunki prowadzenia badań były podobne.

Ze względu na niedoskonałość metody oddzierania (punkt 5) dokonano oceny możliwości zastosowania innych metod badań adhezji [63, 111]. Na tej podstawie do badań zasadniczych wybrano metodę odrywania (ang. pull-off test) [346]. Metoda ta polega na poddawaniu złącza adhezyjnego statycznej próbie rozciągania. Jako wartość adhezji przyjmuje się maksymalną wartość naprężenia podczas międzyfazowej dekohezji złącza. W przypadku dekohezji w jednym z materiałów tworzących złącze maksymalna wartość naprężenia równa jest kohezji tego materiału.

Badania zasadnicze adhezji przeprowadzono w układzie K. Badano dwa rodzaje złączy adhezyjnych: FPE - klej epoksydowy (K1) i FPE - klej poliuretanowy (K2). Próbkę złączy K1 przygotowano w następujący sposób. Na powierzchnie czołowe szorstkowanych drobnoziarnistym papierem ściernym, dokładnie oczyszczonych octanem etylu i wysuszonych dwóch walców stalowych nanoszono za pomocą gładkiego pręta o średnicy 6 mm cienką warstwę kleju epoksydowego. Przyjęto proporcję: 100 części masowych Epidianu 57 i 10 części masowych utwardzacza Z-1. Walce te mocowano następnie w sztywnych uchwytach zrywarki. W przestrzeń pomiędzy walcami wprowadzano próbkę FPE. Zbliżając do siebie walce, osiągnęto bezpośredni ich kontakt z tą próbką. Następnie, zgodnie z zaleceniami producenta żywicy, próbkę poddawano wstępnemu ścisnieniu (naprężenie ściskające: 30 kPa) przez 10 sekund, po czym zdejmowano i odstawiano poddając dalszemu ścisnieniu (naprężenie ściskające: 10 kPa) przez okres 120 godzin. Po upływie tego czasu walce montowano za pomocą czopów kulistych w uchwytach zrywarki (rys. 2) i dokonywano dekohezji złącza. Prędkość przesuwu ruchomej szczęki zrywarki wynosiła $33,3 \mu\text{m/s}$.

Próbkę złączy K2 przygotowano w podobny sposób. Stosowano proporcję: 100 części masowych żywicy 2K-LF500A i 60 części masowych utwardzacza Härter 424. Klej poliuretanowy przygotowano w naczyniu podgrzewanym do 313 K, mieszając oba składniki przez 180 s. Przed nałożeniem kleju walce podgrzewano do 318 K. Późniejsze czynności wykonywano tak samo jak z próbkami złączy K1. Próbkę utwardzano przez 168 godzin, a następnie przeprowadzono ich dekohezję.



Rys. 2. Schemat układu do pomiaru adhezji stosowanego podczas badań zasadniczych

1 - próbka folii; 2 - warstwa kleju; 3 - walec stalowy; 4 - przegub kulisty; 5 - nieruchomy uchwyt zrywarki z głowicą pomiarową; 6 - ruchomy uchwyt zrywarki

Fig. 2. Drawing of measuring system used for basic studies

1 - film sample; 2 - adhesive layer; 3 - steel roll; 4 - ball-and-socket joint; 5 - immovable tensile testing machine fixture with measuring head; 6 - movable tensile testing machine fixture

Metoda odrywania została poddana licznym badaniom i ocenom [98, 237+240, 273, 294]. Z ocen tych wynika, że głównymi przyczynami błędów występujących podczas badań [238, 294] są momenty skręcające i siły nie leżące w osi ruchu uchwytu zrywarki oraz nierównomierna grubość warstwy kleju. Natomiast zmiany prędkości przesuwu uchwytu zrywarki w zakresie szybkości narastania naprężeń w badanej próbce: $0,25 \pm 1,20 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{-1}$ nie wpływają na wyniki badań [239]. Szybkość narastania naprężeń w badanych próbkach była mniejsza niż $0,7 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{-1}$, a czas poddawania próbki obciążeniu nie przekraczał 20 s. Oba te parametry spełniają wymagania normy [346]. Celem wyeliminowania szkodliwych momentów i sił zniekształcających wyniki badań, łączenie próbek FPE ze stalowymi walcami wykonywano w sztywno zamocowanych uchwytach zrywarki. Natomiast dekohezja ich odbywała się w uchwytach zrywarki wyposażonych w smarowane czopy kuliste (rys. 2). Do dalszej analizy jako wynik pomiaru przyjmowano średnią arytmetyczną wartości sił zrywających z dziewięciu próbek (punkt: 4.2).

Dodatkowo dokonano oszacowania adhezji (przyczepności) farby drukarskiej do FPE metodą taśmy samoprzylepnej [335]. Metoda ta jest powszechnie stosowana jako test przemysłowy. Wyniki testu obciążone są znacznymi błędami ze względu na to, że odrywanie taśmy wykonywane jest ręcznie, a interpretacja jest w dużym stopniu subiektywna. Zakres testu ograniczony jest do wartości adhezji między taśmą samoprzylepną a farbą.

3.4. Badania powierzchni FPE

Badania powierzchni metodą mikroskopii skaningowej (powiększenia około 600-8000 x) wykonywano dla FPE aktywowanej i nieaktywowanej oraz po dekohezji złączy K1. Z badanych folii wycinano prostokąty o wymiarach 10 x 25 mm i naklejano je na stoliki pomiarowe mikroskopu skaningowego za pomocą pasty przewodzącej. Zaznaczano kierunek przesuwu FPE podczas aktywacji w celu otrzymywania jednako zorientowanych zdjęć. Tak przygotowane próbki umieszczano w urządzeniu do naporowywania próbek cienką warstwą metalu. Po uzyskaniu ciśnienia mniejszego niż 0,133 mPa na co trzeba było, w zależności od intensywności wydzielania się gazów, od kilku do kilkunastu godzin pracy pompy próżniowej, naporowywano próbki złotem. Grubość naporowanej warstwy złota wynosiła 20±30 nm. Następnie próbki umieszczano w komorze mikroskopu i po uzyskaniu ciśnienia mniejszego niż 1,33 mPa badano ich powierzchnie przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Obrazy badanych powierzchni utworzone przez elektrony odbite rejestrowano za pomocą kamery fotograficznej stanowiącej wyposażenie mikroskopu.

3.5. Badania utlenienia WW FPE

Z niewielu metod, jakie można stosować do jakościowego i ilościowego badania zmian WW FPE zachodzących pod wpływem aktywacji, na szczególną uwagę zasługuje spektroskopia fotoelektronowa (ESCA, XPS). Rozwój jej przypada na ostatnie dwudziestolecie. Szczególną zaletą metody jest możliwość analizy jakościowej (identyfikacja produktów utlenienia) i analizy ilościowej (możliwość określania stosunku liczby atomów tlenu i węgla w WW FPE oraz udziału ilościowego poszczególnych produktów utlenienia). Zalety te były podstawą wyboru metody ESCA do badań próbek aktywowanej i nieaktywowanej FPE. Badania przeprowadzono w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie.

Badania te wykonywano w następujący sposób. Próbki FPE o wymiarach 8 x 10 mm mocowano za pomocą taśmy dwustronnie przyklepnej do powierzchni końcówki sondy spektrometru. Sondę wraz z próbką wprowadzano do komory przygotowawczej, a następnie do komory pomiarowej. Widma rozkładu energii wiązania elektronów C_{1s} w różnych ugrupowaniach węgla uzyskiwano stosując promieniowanie $AlK_{\alpha 12}$ o energii 1486,6 eV z lampy rentgenowskiej pracującej pod napięciem 13 kV z prądem 10 mA. Ciśnienie robocze w komorze pomiarowej spektrometru było niższe niż 2,66 μ Pa. Wszystkie widma rejestrowano przy kącie emisji elektronów 45° . Widma kalibrowano na linię C_{1s} węgla, przyjmując standardową energię wiązania (BE) 285,0 eV. Spektrometr był sprzężony z komputerem PC IBM AT dla akwizycji danych i ich obróbki. Obróbka danych polegała głównie na wygładzeniu krzywych widmowych, kalibracji widma, określenia jego rozmiarów, odjęcia tła oraz na dopasowaniu syntetycznych pików do krzywej widmowej. W tym celu najpierw przeprowadzało rozkład widma C_{1s} , a następnie pikowi o najbliższej wartości BE przypisywano położenie 285,0 eV. Poprawki wynikające z ładu-

wania elektrycznego badanej powierzchni uwzględniano przy ustalaniu położenia BE pozostałych pików danej próbki. Parametry pików syntetycznych dobierano tak, aby uzyskać możliwie najlepszą zgodność między krzywą będącą sumą pików syntetycznych a widmem doświadczalnym. Przyjęto zasadę jedności natury fizycznej i chemicznej wszystkich badanych próbek. Konsekwencją tego było uznanie, że poszczególne formy atomowe węgla mają taką samą strukturę elektronową i takie samo otoczenie chemiczne. Stanowi to podstawę do formowania pików syntetycznych dla poszczególnych form atomowych w różnych próbkach o takim samym lub bardzo zbliżonym kształcie, różniących się niewiele wartością BE i szerokością połówkową (FWHM) a różniących się dowolnie wysokością.

Analiza ilościowa poszczególnych form węgla oraz stopnia utlenienia WW określanego stosunkiem atomowym tlenu do węgla (O/C) ma charakter przybliżony. O różnicach między wartością obliczoną a wartością rzeczywistą decydują elementy konstrukcyjne spektrometru oraz właściwości fizyczne i chemiczne badanych próbek. Ocenia się, że różnice te nie przekraczają 5% wartości obliczonych. Przybliżona grubość badanej WW FPE definiowana jest jako grubość warstwy, z której uzyskuje się 2/3 wartości sygnału pomiarowego. Grubość ta w przypadku badanych FPE wynosiła 1,5±2,0 nm.

4. METODYKA OBLICZEŃ

4.1. Obliczenia wartości γ_s

Do obliczeń wartości γ_s przyjęto metodę Owensa i Wendta [62, 174]. Podstawę obliczeń stanowi równanie:

$$\gamma_L \frac{(1 + \cos \Theta)}{2} = (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{0,5} + (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{0,5} \quad (1)$$

Symbole występujące w równaniu (1) opisano w rozdziale 1 (punkty 2 i 3). W równaniu tym występują dwie niewiadome. Dlatego konieczne jest stosowanie dwóch cieczy pomiarowych, co umożliwia przekształcenie zależności (1) w układ dwóch równań z dwiema niewiadomymi. Według Kaelble [124] najkorzystniej jest stosować wodę (ciecz polarna) i diiodometan (ciecz niepolarna). Przyjmując za Danne [52] dla wody:

$$\gamma_{L_1} = 72,8 \text{ mJ/m}^2, \quad \gamma_{L_1}^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2 \quad \text{ i } \quad \gamma_{L_1}^p = 51,0 \text{ mJ/m}^2$$

oraz dla diiodometanu:

$$\gamma_{L_2} = 50,8 \text{ mJ/m}^2, \quad \gamma_{L_2}^d = 48,5 \text{ mJ/m}^2 \quad \text{ i } \quad \gamma_{L_2}^p = 2,3 \text{ mJ/m}^2,$$

można z równania (1) uzyskać układ równań:

$$\left. \begin{aligned} (\tau_s^d)^{0,5} + 1,53(\tau_s^p)^{0,5} &= 7,79(1 + \cos \theta_1) \\ (\tau_s^d)^{0,5} + 0,22(\tau_s^p)^{0,5} &= 3,65(1 + \cos \theta_2) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

gdzie: θ_1 i θ_2 są kątami zwilżenia odpowiednio: wodą i diiodometanem. Rozwiązując układ równań (2) wyznaczano wartości τ_s^d i τ_s^p . Suma ich stanowi wartość τ_s .

4.2. Obliczenia statystyczne

Zakładając probabilistyczny charakter niekontrolowanych czynników oddziałujących na adhezję badanych próbek, a występujących w całym procesie ich przygotowywania i badań, przyjęto hipotezę, że adhezję ma rozkład normalny, co jest zjawiskiem częstym w układach technicznych [60, 258, 271]. Weryfikację hipotezy na podstawie wyników badań próby P (120) (złożonej ze 120 próbek) przeprowadzono testami Pearsona i Kołmogorowa-Smirnowa [89]. Badaniom poddano próbki złącza K1 FPE z PE II/020/FO aktywowane z $E_j = 1,2 \text{ kJ/m}^2$. Do obliczeń przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$. Oba testy dały wynik pozytywny (odpowiednie wartości testów: $\chi^2 = 3,811$, $\lambda = 0,501$, a wartości krytyczne $\chi_{\alpha}^2 = 14,057$, $\lambda_{\alpha} = 1,358$). Zatem brak jest podstaw do odrzucenia przyjętej hipotezy.

Określona na podstawie wyników badań próby P(120) wartość średnia adhezji w populacji generalnej wynosi 9,06 MPa, a wartość odchylenia standardowego 1,21 MPa (co stanowi 13,36% wartości średniej adhezji). Ze względu na różne parametry procesu aktywacji próbek przeznaczonych do badań zasadniczych nie można ich traktować jako elementy tej samej populacji generalnej, z której pobrano próbę P(120). Dlatego określając minimalną liczbę próbek (n) do obliczeń wartości średniej adhezji w punktach pomiarowych (gdzie $E_j = \text{const}$), przyjęto wstępnie względną wartość odchylenia standardowego z próby P(120). Uznano, że dopuszczalny błąd względny ($b(\bar{y})$) oceny wartości średniej adhezji \bar{y} nie może przekraczać 9%. Wartość n obliczono ze wzoru przedstawionego m.in. w pracach [89, 97]:

$$n = \frac{(t_{\alpha})^2(s)^2}{(b(\bar{y}))^2} \quad (3)$$

gdzie: t_{α} - graniczna wartość statystyki t-Studenta dla $\alpha = 0,05$.

Po zaokrągleniu wyniku obliczeń w górę do najbliższej liczby całkowitej otrzymano: $n = 9$.

Tabele wyników obliczeń komputerowych (załącznik nr 4) zawierają następujące dane:

- \bar{y} - średnia arytmetyczna adhezji (MPa) z pomiarów w danym punkcie, będąca estymatorem wartości średniej z populacji generalnej,
- \hat{y} - wartość adhezji (MPa) obliczona według przyjętego modelu,
- s - odchylenie standardowe wartości \bar{y} z 9 próbek (jako estymator odchylenia standardowego w populacji generalnej),
- 0,5 pu - połowa przedziału ufności dla wartości \bar{y} i $\alpha = 0,05$,
- $\Delta\hat{y}$ - odchylenie wartości modelu od wartości przeciętnej:

$$\Delta\hat{y} = \hat{y} - \bar{y} \quad (4)$$

$\Delta\hat{y}[\%]$ - odchylenie względne wartości modelu od wartości średniej

$$\Delta\hat{y} [\%] = \frac{\Delta\hat{y}}{\bar{y}} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

Z analizy statystycznej wynika, że jeżeli odchylenia wartości modelu od wartości średnich są mniejsze niż połowy przedziałów ufności, to uzyskane wyniki są poprawne pod względem statystycznym.

5. WYNIKI BADAŃ ROZPOZNAWCZYCH

Cele do badań rozpoznawczych:

- dobór metody do badań zasadniczych adhezji,
- wybór PE do badań zasadniczych,
- ocena, które ze składników dodatkowych w PE mają wpływ na efekty aktywacji FPE, a następnie na adhezję w układach z tą folią,
- określenie przedziału wartości E_j , w którym następuje wzrost adhezji i jej wartość maksymalna.

Po wstępnej analizie różnych metod badawczych, badania adhezji przeprowadzono metodami oddzierania [342, 343, 344] oraz metodą odrywania [346] w sposób opisany w punkcie 3.3. Do łączenia badanych próbek stosowano różne kleje, takie jak:

- topliwy przyklepcowy, otrzymywany z kauczuków syntetycznych,
- cyjanoakrylowy, rozpuszczalnikowy (Cyjanopen M),
- akrylowe modyfikowane i niemodyfikowane,
- epoksydowe.

Stosowano również kleje firm zagranicznych, takie jak:

- poliestrowy (Viapal H-485, firma: Vienowa, Austria),
- poliuretanowe (LF 188, JF 190, 2K-LF500A, firma: Herberts, RFN),

- epoksydowy (Körapox 467, firma: Kömmerling, RFN),
- akrylowy rozpuszczalnikowy (Akronal V205, firma: BASF, RFN).

Po zbadaniu około 700 próbek folii z różnego PE łączonych różnymi klejami (układy F i układy K) ustalono, że wyniki badań adhezji metodami oddzierania obarczone są zbyt dużymi błędami, aby mogły być przedmiotem dalszych analiz. Błędy te oraz duży rozrzut wyników spowodowany był głównie odkształceniami badanych próbek. Niektóre z nich ze względu na dużą adhezję ulegały zniszczeniu. W układach F stwierdzono oddziaływanie klejów na farby (penetracja), którymi pokryte były badane próbki. Klej przylepcowy nie oddziaływał w sposób widoczny na farbę, jednak adhezja między tym klejem a warstwą farby pokrywającej próbki FPE nie przekraczała 200 N/m i była mniejsza niż adhezja między farbą a FPE, co dyskwalifikowało pomiary. W zależności od rodzaju stosowanego kleju i próbek FPE adhezja określana metodami oddzierania zawierała się w przedziale 100÷1000 N/m. Ponieważ nie udało się jednoznacznie określić związków między wartościami E_j a adhezją, uznano, że metody te nie są przydatne do badań zasadniczych.

Uzyskano natomiast interesujące wyniki podczas badań próbek w układach K metodą odrywania. Zaobserwowano wyraźną zależność adhezji od wartości E_j , prędkości przesuwu aktywowanej FPE i od rodzaju PE, z jakiego wytłaczano próbki. Największe wartości adhezji i najmniejszej rozrzuty (odchylenia standardowe: 6±20% wartości średniej z dziewięciu pomiarów) zaobserwowano podczas badań próbek łączonych za pomocą klejów epoksydowych. Pomierzone wartości adhezji podczas prób metodą odrywania zawierały się w przedziale 0,6÷11,5 MPa. Na podstawie tych badań uznano, że podczas badań zasadniczych należy zastosować klej epoksydowy oraz w mniejszym zakresie (dla celów porównawczych) klej poliuretanowy. Uznano też, że do badań adhezji należy zastosować metodę odrywania.

Z około 150·10³ Mg produkowanego w kraju PE (MZR1P w Płocku, ZCh "Bla-chownia" w Kędzierzynie-Koźlu) ponad 33% stanowi PE II/003/G1, ponad 33% PE II/020/F125, ok. 20% stanowią PE bez składników dodatkowych (II/003/GO, II/007/GO i II/020/FO). Pozostała część stanowi głównie PE II/020/FO, do którego w procesie homogenizacji wprowadza się różne składniki dodatkowe. Z danych tych wynika, że ponad 75% PE zawiera przeciwutleniacz Irganox 1076, około 50% PE środek poślizgowy COR, a około 41% PE zawiera środek antyblokujący Ovispol. Jednocześnie wszystkie trzy składniki dodatkowe zawiera ok. 41% PE.

Celem dokonania wyboru PE do badań zasadniczych przeprowadzono badania adhezji metodą odrywania oraz pomiary kątów θ_1 wodą (θ_1) i diiodometanem (θ_2) niesaktywowanych i aktywowanych próbek folii z PE: II/003/GO, II/003/G1, II/007/GO, II/020/FO i II/020/F125. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 1.

Stwierdzono, że zmiany wartości adhezji (δ) oraz kątów θ_1 i θ_2 są podobne dla wszystkich próbek z wyjątkiem próbek z PE II/020/F125.

Tablica 1

Zakres zmian kątów zwilżenia wodą (θ_1) i diiodometanem (θ_2) oraz adhezji (δ) aktywowanych i nieaktywowanych próbek FPE

Badane wielkości	Rodzaje PE	
	II/O20/F125	II/003/GO; II/003/G1 II/007/GO; II/O20/FO
θ_1 [°]	38+92	48+99
θ_2 [°]	40+55	42+57
δ [MPa]	0,6+8,0	0,8+11,5

Zmiany wartości γ_s FPE oraz zmiany wartości δ złączy K1 i K2 zachodzące pod wpływem aktywacji są podobne dla PE o różnym wskaźniku szybkości płynięcia (podobne wyniki z PE: II/003/GO, II/007/GO i II/O20/FO). Zmiany te są również podobne dla PE o różnej zawartości Irganoxu 1076 (podobne wyniki dla próbek z PE II/003/G1 zawierającego 0,018% Irganoxu 1076 i dla próbek z PE II/003/GO, II/007/GO, II/O20/FO nie zawierających żadnych składników dodatkowych). Dalejze badania adhezji złączy K1 zawierających próbki folii z PE II/O20/FO, do którego wprowadzono (według metody opisanej w punkcie 3.1) odpowiednio: 0,01, 0,02 i 0,03% Irganoxu 1076 potwierdziły brak wpływu tego środka na wartość δ , co jest zgodne z wynikami pracy Schwaba i Kadesha [224]. W celu stwierdzenia, który ze składników dodatkowych (COR czy Ovispol) wpływa istotnie na zmiany właściwości WW FPE, zbadano dwie grupy próbek folii z PE II/O20/FO, do którego wprowadzono: w grupie pierwszej 0,018% Irganoxu 1076 i 0,09% COR oraz w grupie drugiej 0,018% Irganoxu 1076 i 0,015% Ovispolu (zawartości takie same jak w PE II/O20/F125). Zauważono, że próbki folii z grupy pierwszej zmieniają swoje właściwości (δ , θ_1 , θ_2) pod wpływem aktywacji w sposób podobny jak próbki folii z PE II/O20/F125. Natomiast próbki folii z grupy drugiej zmieniają swoje właściwości w sposób podobny jak próbki folii z PE II/003/GO, II/003/G1, II/007/GO i II/O20/FO. Stąd wynika, że z badanych składników dodatkowych jedynie COR w istotny sposób ogranicza wzrost adhezji FPE złączy K1 i K2 zachodzący pod wpływem aktywacji.

Wartość E_j w [J/m²] można określić ze wzoru:

$$E_j = \frac{P}{V}$$

(6)

gdzie:

- P - moc wyładowań niezupełnych w [W],
- v - prędkość przesuwu FPE podczas aktywacji w [m/s],
- l - długość EWN w [m].

Zatem dla maksymalnej wartości $P = 1,5$ kW (jaką można było uzyskać z generatora na stanowisku badawczym) i dla długości EWN $l = 0,1$ m, maksymalne wartości E_j wynosiły: 90 kJ/m² (dla $v = 0,167$ m/s) i 9 kJ/m² (dla $v = 1,667$ m/s). Zauważono, że podczas aktywacji z $E_j > 20$ kJ/m² następują uszkodzenia FPE pod wpływem intensywnych wyładowań niezupełnych.

Na podstawie badań rozpoznawczych można sformułować następujące wnioski:

1. Ester octadecylowy kwasu propionowego (Irganox 1076) i polistyren sieciowany (Qvispol) stosowane jako składniki dodatkowe PE oraz w badanym zakresie gęstość PE nie wpływają w sposób zauważalny na adhezję złączy K1 i K2 zawierających aktywowane i nieaktywowane próbki FPE.
2. Amid kwasu oleinowego (Crodamid OR) stosowany jako składnik dodatkowy PE utrudnia proces aktywacji oraz wpływa ujemnie na adhezję złączy K1 i K2.
3. Wartości maksymalne adhezji złączy K1 i K2 są mniejsze niż $11,5$ MPa i występują dla wszystkich badanych próbek w przedziale wartości: $0 \leq E_j < 10$ kJ/m².

Wyniki badań rozpoznawczych stanowią podstawę przyjęcia do badań zasadniczych folii z PE: II/O20/FO, II/O20/F125 i II/O20/FO o różnej zawartości COR oraz wartości E_j z przedziału: $0 \leq E_j < 10$ kJ/m². Podczas badań rozpoznawczych dokonano również weryfikacji hipotezy o rozkładzie normalnym adhezji (próba P(120)). Wynik wykorzystano do obliczeń statystycznych (punkt 4.2 i rozdział 4 punkt 2).

6. CEL I ZAKRES BADAŃ ZASADNICZYCH

Celem badań zasadniczych było:

- określenie zależności między Θ_1 , Θ_2 , τ_s^d , τ_s^p , τ_s i δ a E_j dla różnych FPE,
- określenie wpływu prędkości przesuwu FPE podczas aktywacji na wartość δ ,
- określenie wpływu szerokości EWN na wartość E_j , przy której uzyskuje się maksymalną wartość δ ,
- ocena zmian struktury geometrycznej powierzchni badanych próbek pod wpływem aktywacji oraz charakteru dekohezji złączy K1,
- zbadanie wpływu wartości E_j na utlenianie WW FPE.

Podstawą ustalenia zakresu badań zasadniczych były wyniki badań rozpoznawczych oraz możliwości dysponowania spektrometrem ESCA-3.

Zakres ten obejmował:

- badania kątów θ_1 i θ_2 oraz adhezji złączy K1 z próbkami folii z PE: II/020/FO, II/020/F125 i II/020/FO o zawartości 0,03; 0,07; 0,12; 0,20% COR, aktywowanych w przedziale wartości $E_j = 0 \div 10 \text{ kJ/m}^2$, z prędkościami przesuwu $v = 0,333; 0,833 \text{ i } 1,333 \text{ m/s}$ (18 prób oznaczonych symbolami Y1 - Y18 według tablicy 2. obejmujących łącznie 1917 próbek),

Tablica 2

Charakterystyka prób Y1-Y21 poddanych badaniom zasadniczym

v [m/s]	Zawartość Crodamidu OR w PE II/020/FO w procentach [%]						
	0	0,03	0,07	0,08+0,09	0,12	0,20	0
0,333	Y1	Y4	Y7	Y10	Y13	Y16	Y19
0,833	Y2	Y5	Y8	Y11	Y14	Y17	Y20
1,333	Y3	Y6	Y9	Y12	Y15	Y18	Y21

- badania EWN o siedmiu różnych szerokościach (od 2,5 do 50 mm) i określenie właściwej szerokości EWN oraz ocenę na tej podstawie niezbędnej mocy aktywatora,
- ocenę zmian struktury geometrycznej powierzchni FPE: pod wpływem COR (badanie próbek folii z PE II/020/FO o zawartości 0,2% COR), pod wpływem aktywacji przemysłowej (próbki aktywowane z $E_j = 1,2 \text{ kJ/m}^2$ i $E_j = 5,2 \text{ kJ/m}^2$), pod wpływem aktywacji z wartościami E_j znacznie przekraczającymi wartości stosowane w procesach przemysłowych ($E_j = 20 \text{ kJ/m}^2$ i $E_j = 50 \text{ kJ/m}^2$) oraz ocenę charakteru dekohezji złączy K1 zawierających próbki folii z PE II/020/FO nieaktywowane jak również aktywowane z $E_j = 0,3 \text{ kJ/m}^2$ i $E_j = 1,2 \text{ kJ/m}^2$,
- badania utleniania WW próbek folii z PE: II/020/FO i II/020/F125 aktywowanych z prędkością przesuwu tych folii $v = 0,833 \text{ m/s}$ i z wartościami E_j : 0,25; 0,75; 1,5; 4,5 i 7,5 kJ/m^2 .

Aby potwierdzić wnioski wynikające z opisanych wyżej badań, przeprowadzono (w ramach badań zasadniczych) badania uzupełniające, stosując inne parametry procesu aktywacji. Zbadano również zależności wartości θ od wartości E_j (dla $v = 0,333, 0,833 \text{ i } 1,333 \text{ m/s}$) dla złączy K2 zawierających próbki folii z PE II/020/FO (próby oznaczone symbolami Y19-Y21 według tablicy 2, łącznie 324 próbki). Przeprowadzono również testy przyczepności (adhezji) farby drukarskiej do FPE dla prób Y1+Y18.

Tak określony zakres badań umożliwił sformułowanie wniosków końcowych, które stanowią próbę wyjaśnienia problemów przedstawionych w tezie oraz realizację celu rozprawy.

Rozdział 4

WYNIKI BADAŃ

1. WYNIKI POMIARÓW KĄTÓW ZWILŻANIA I OBLICZEŃ SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Pomiary kątów θ_1 i θ_2 wykonano na próbkach będących elementami zbiorów Y1+Y18 opisanych w tabelicy 2. Skrajne wyniki pomiarów i obliczeń wystąpiły w próbach Y3 i Y16. Przedstawiono je w tabelicy 3. We wszystkich próbach wraz ze wzrostem wartości E_j następuje spadek wartości θ_1 i θ_2 . Zakres zmienności wartości θ_1 i θ_2 wynosi:

$$36^\circ \leq \theta_1 \leq 96^\circ; \quad 41^\circ \leq \theta_2 \leq 54^\circ.$$

Wyniki pomiarów kątów θ_1 i θ_2 nieaktywowanej FPE z PE niezawierającego składników dodatkowych (próby Y1+Y3) są zgodne z wynikami uzyskanymi przez autorów, którzy przed wykonywaniem pomiarów oczyszczali dokładnie powierzchnię próbek za pomocą czterochlorku węgla, acetonu i ultradźwięków [113, 115]. Zgodność wyników pozwala sądzić, że zanieczyszczenia powierzchni badanych próbek są tak małe, iż nie wpływają w istotny sposób na wartości kątów zwilżania.

Odrzucone pomiary kątów θ_1 (ze względu na deformację kropeł wody) stanowią 2+4% liczby wszystkich pomiarów, a odrzucone pomiary kątów θ_2 (ze względu na deformację kropeł diiodometanu) stanowią 5÷8% liczby wszystkich pomiarów. Nie stwierdzono zależności między liczbą kropli zdeformowanych a rodzajem badanych próbek FPE i parametrami procesu aktywacji. Odchylenia standardowe wyników dziesięciu pomiarów są podobne dla kątów θ_1 oraz θ_2 i zawierają się w przedziale $0,9 \pm 1,8^\circ$. Estymatory odchyżeń standardowych w różnych populacjach generalnych (zbiorach wyników wszystkich możliwych pomiarów θ_1 i θ_2 z prób Y1+Y18) zawierają się w przedziale: $0,9 \pm 1,9^\circ$. Połowy długości przedziałów ufności (0,5 p.u.) wartości średnich θ_1 i θ_2 z różnych populacji generalnych (dla poziomu istotności: $\alpha = 0,05$) spełniają zależność $0,7 < 0,5 \text{ pu} < 1,4^\circ$. Szacowany maksymalny błąd pomiaru pojedynczego kąta θ (2°) jest większy niż maksymalna wartość 0,5 pu dla wartości średniej kąta θ . Najmniejsze odchylenie standardowe zaobserwowano dla próbek FPE nieaktywowanych, a największe dla próbek FPE aktywowanych z minimalnymi wartościami E_j . Wraz ze wzrostem wartości E_j odchylenia standardowe maleją do wartości zbliżonej

Tablica 3

Wyniki pomiarów kątów zwilżania (θ_1 i θ_2) oraz obliczeń swobodnej energii powierzchniowej (γ_s^d i γ_s^p) i jej składowych (γ_s^d , γ_s^p) próbek folii z PE II/020/FO oraz z PE II/020/FO zawierającego 0,2% COR

E_j [J/m ²]	II/020/FO						II/020/FO + 0,2% COR					
	θ_1	θ_2	γ_s^d	γ_s^p	γ_s		θ_1	θ_2	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	
0	96	54	31,3	0,8	32,1		83	51	30,0	4,6	34,6	
300	82	53	28,5	5,4	33,9		77	50	29,2	7,3	36,5	
600	77	53	27,3	8,0	35,3		72	49	28,6	10,1	38,7	
900	74	52	27,3	9,5	36,8		68	49	27,7	12,7	40,4	
1200	71	51	27,2	11,2	38,4		66	48	27,9	13,8	41,7	
1800	67	50	26,9	13,7	40,6		61	47	27,4	17,2	44,6	
2500	63	49	26,6	16,3	42,9		57	46	27,1	20,0	47,1	
3500	59	48	26,4	19,0	45,4		52	44	27,3	23,2	50,5	
5000	56	47	26,4	21,1	47,5		46	43	26,7	27,6	54,3	
7500	54	46	26,5	22,3	48,8		39	42	26,1	32,7	58,8	
10000	51	45	26,5	24,4	50,9		36	41	26,2	34,5	60,7	

jak dla próbek nieaktywowanych. Stanowi to potwierdzenie wyników wcześniejszych badań autora [305].

Nie stwierdzono natomiast istotnego wpływu zmian prędkości przebiegu FPE podczas aktywacji na wartości kątów θ_1 i θ_2 . Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości COR, przy takich samych parametrach aktywacji, kąty θ_1 i θ_2 maleją. Różnice wartości kątów θ_1 dla próbek o różnej zawartości COR rosną wraz ze wzrostem wartości E_j , natomiast różnice kątów θ_2 są znacznie mniejsze, a ich zmiany w niewielkim stopniu zależą od zmian wartości E_j .

Na podstawie danych z tablicy 3 wykonano rys. 3. Dwie pary krzywych, oś rzędnych i prosta $E_j = 10 \text{ kJ/m}^2$ wyznaczają obwiednie dwóch obszarów S1 i S2 (posiadających część wspólną), wewnątrz których znajdują się pozostałe krzywe uzyskane na podstawie wyników pomiarów z prób Y1+Y18. Krzywe te mają podobny kształt do krzywych stanowiących obwiednie, a ich położenie zmienia się wraz ze wzrostem zawartości COR w kierunku wskazanym przez strzałki. Są one w obu obszarach (S1 i S2) monotonicznie malejące. Ze względu na szybkość zmian wartości θ_1 można w obszarze S1 wyróżnić trzy przedziały:

$$0 \leq E_j \leq 1 \text{ kJ/m}^2$$

$$1 \leq E_j \leq 5 \text{ kJ/m}^2$$

$$5 \leq E_j \leq 10 \text{ kJ/m}^2$$

dla których spełnione są zależności:

$$16 < d_1 \left(\frac{\theta_1}{E_j} \right) < 23 ,$$

$$4,2 < d_2 \left(\frac{\theta_1}{E_j} \right) < 5,3 ,$$

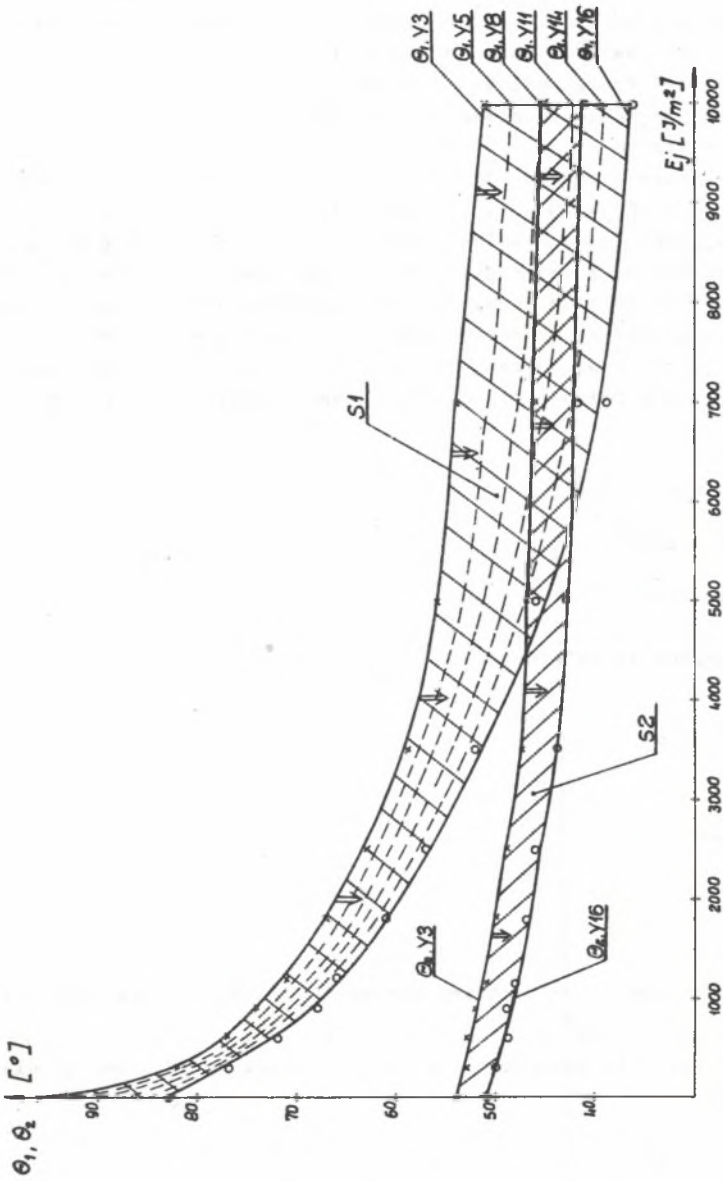
$$1 < d_3 \left(\frac{\theta_1}{E_j} \right) < 2 ,$$

(gdzie: $d_1 \left(\frac{\theta_1}{E_j} \right)$ oznacza średnią zmianę wartości kąta θ_1 przypadającą na zmianę wartości E_j o 1 kJ/m^2 w 1-tym przedziale).

Ze względu na szybkość zmian wartości θ_2 w obszarze S2 można wyróżnić dwa przedziały:

$$0 \leq E_j \leq 4 \text{ kJ/m}^2$$

$$4 \leq E_j \leq 10 \text{ kJ/m}^2$$



Rys. 3. Zależność kątów zwilżenia wodą i diiodometanem (θ_1, θ_2) aktywowanej FPE od wartości E_j i zawartości COR, (opis symboli w tekście)

Fig. 3. Relationship of contact angles with water and diiodomethane (θ_1, θ_2) of treated FPE to E_j ; value and COR content (explanation of symbols in the article)

gdzie odpowiednio:

$$1,5 < d_1 \left(\frac{\Theta_2}{E_j} \right) < 1,8$$

$$d_2 \left(\frac{\Theta_2}{E_j} \right) \approx 0,6$$

Aczkolwiek kierunek zmian Θ_1 i Θ_2 jest taki sam, to jednak ze względu na relację: $d \left(\frac{\Theta_1}{E_j} \right) \gg d \left(\frac{\Theta_2}{E_j} \right)$ oraz różny jej przebieg w kolejnych przedziałach wartości E_j , nie można odrębnie na podstawie przebiegu zmian wartości każdego z tych kątów dokonywać oceny wartości γ_s . Spostrzeżenie to potwierdza słuszność krytyki stosowania metody Neumanna [62] do wyznaczania wartości γ_s aktywowanych FPE, przedstawionej przez autora w pracy [310].

Przebieg wartości γ_s , γ_s^d i γ_s^p (dla prób Y3 i Y16) obliczony na podstawie zależności (2) przedstawiono na rys. 4 i 5. Zakresy zmienności tych wielkości dla wszystkich badanych prób są następujące:

$$26,1 \leq \gamma_s^d \leq 31,5 \text{ mJ/m}^2$$

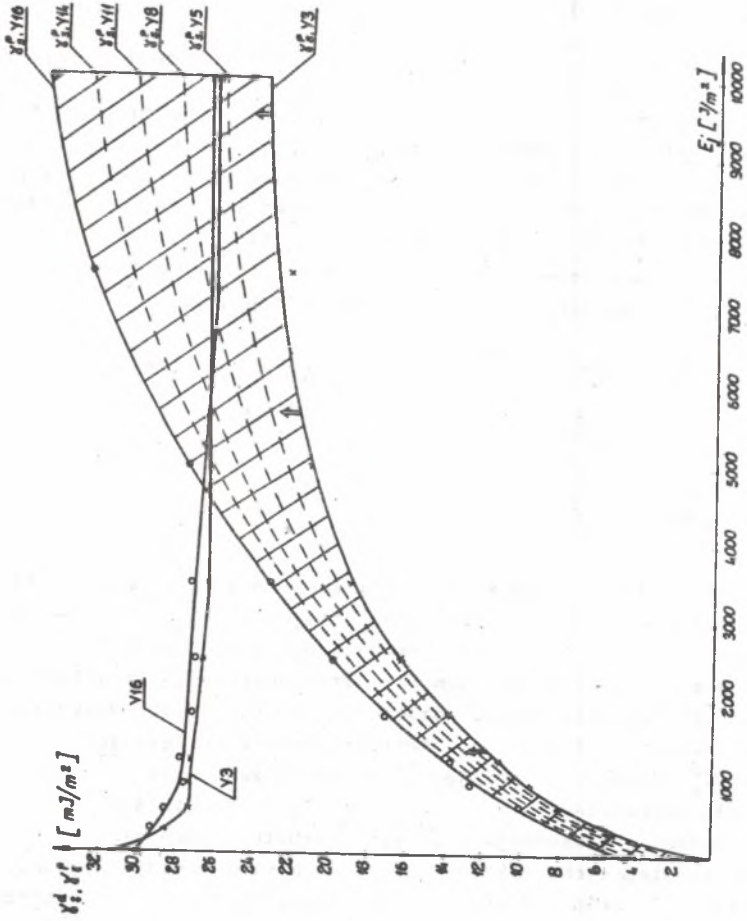
$$0,8 \leq \gamma_s^p \leq 34,5 \text{ mJ/m}^2$$

$$32,1 \leq \gamma_s \leq 60,7 \text{ mJ/m}^2.$$

Odchylenia standardowe wartości γ_s obliczone na podstawie odchyień standardowych wartości Θ_1 i Θ_2 nie przekraczają $1,5 \text{ mJ/m}^2$. Krzywe γ_s i γ_s^p (podobnie jak krzywe na rys. 3) stanowią obwiednie obszarów, wewnątrz których znajdują się krzywe o podobnym kształcie odpowiadające przebiegom wartości γ_s i γ_s^p obliczonym dla pozostałych prób Y1-Y18. Wszystkie krzywe są monotonicznie rosnące. Natomiast krzywe przedstawiające przebiegi wartości γ_s^d początkowo maleją, a następnie zachowują w przybliżeniu wartość stałą niezależną od zmian wartości E_j i od rodzaju próby.

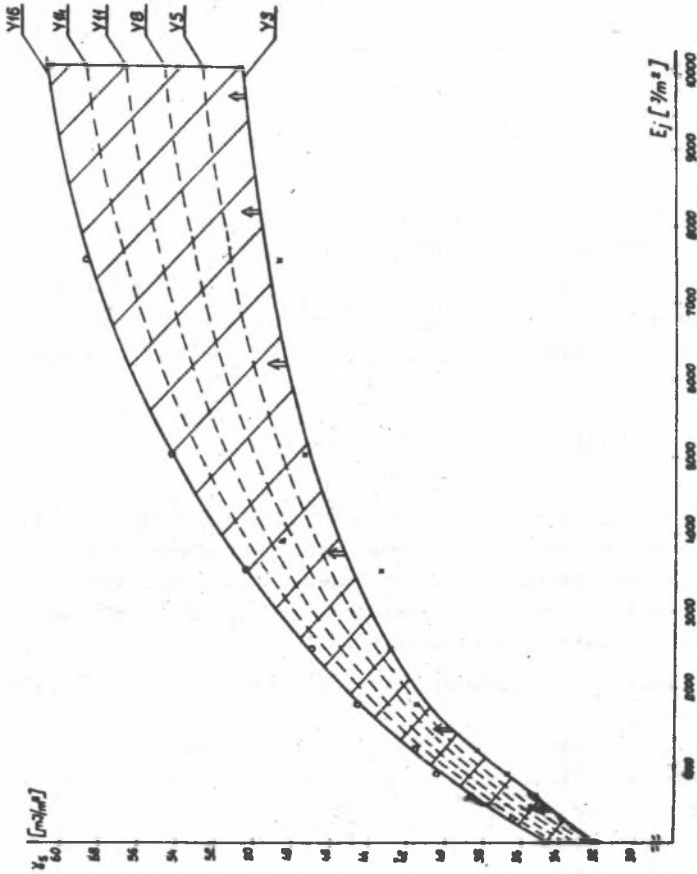
Zbadano możliwości aproksymacji krzywych przedstawionych na rys. 5 w klasach funkcji potęgowych, wykładniczych, logarytmicznych i wielomianowych pierwszego oraz drugiego stopnia. Przyjmując jako miarę dokładności aproksymacji wartość współczynnika korelacji (R), najlepiej dopasowanie uzyskano stosując wielomiany drugiego stopnia postaci:

$$\gamma_s = A E_j^2 + B E_j + C \quad (7)$$



Rys. 4. Zależności składowych: dyspersyjnej (γ_s^d) i polarnej (γ_s^p) swobodnej energii powierzchniowej (γ_s^d) aktywowanej FPE od wartości E_s i zawartości COR, (opis symboli w tekście)

Fig. 4. Relationships of dispersion (γ_s^d) and polar (γ_s^p) components of FPE surface free energy (γ_s^d) to E_s value and COR content (explanation of symbols in the article)



Rys. 5. Zależność swobodnej energii powierzchniowej (σ_g) aktywowanej FPE od wartości E_j i zawartości COR, (opis symboli w tekście)

Fig. 5. Relationship of surface free energy (σ_g) of treated FPE to E_j value and COR content (explanation of symbols in the article)

Przyjęto ze względów obliczeniowych dla osi E_j skalę liniową od 0 do 100 odpowiadającą zakresowi $0 \leq E_j \leq 10 \text{ kJ/m}^2$. Obliczone wartości współczynników równania (7) przedstawiono w tablicy 4. Tak określone funkcje odzwierciedlają w pełni kierunek zmian i wartości γ_s w zakresie: $0 \leq E_j \leq 8,5 \text{ kJ/m}^2$.

W celu scharakteryzowania zmian właściwości różnych FPE podczas aktywacji zdefiniowano pojęcie: "podatność (p_s) FPE na zmiany wartości γ_s zachodzące pod wpływem zmian wartości E_j " opisane następującą zależnością:

$$p_s(Y_i) = \frac{d\gamma_s}{dE_j} = 2 A E_j + B \quad (8)$$

gdzie:

A i B - współczynniki z zależności (7),

$p_s(Y_i)$ - podatność FPE z próby Y_i .

Wartości $p_s(Y_i)$ ($i = 1, 2, \dots, 18$) dla E_j : $0 \leq E_j \leq 8,5 \text{ kJ/m}^2$ ziewierają się w przedziale: $0,004 \leq p_s \leq 0,526$. Nachylenia prostych (P) z prób Y3 i Y16 są w przybliżeniu równe (odpowiednio: $179^{\circ}44'$ i $179^{\circ}41'$). Zachodzi przy tym:

$$p_s(Y3) < p_s(Y16) \quad (9)$$

Zatem proste z prób Y1+Y18 określone zależnością (8) są w przybliżeniu równoległe, a ich odległości mierzone wzdłuż osi rzędnych są w przybliżeniu równe różnicom wartości γ_s nieaktywowanych próbek FPE z różnego PE

Wyniki badań kątów θ_1 i θ_2 oraz obliczeń γ_s , γ_s^d i γ_s^p są podstawą do sformułowania następujących wniosków:

1. Zmiany wartości E_j powodują znaczne zmiany kąta θ_1 oraz nieznaczne zmiany kąta θ_2 .
2. Podatność p_s jest liniową, malejącą funkcją wartości E_j .
3. Zwiększenie udziału masowego COR w PE, przy niezmiennych parametrach technologicznych procesu aktywacji, powoduje zmniejszenie wartości kątów θ_1 i θ_2 (a szczególnie kąta θ_1), zwiększenie wartości γ_s (wskutek zwiększenia wartości γ_s^d) i zwiększenie wartości p_s .

Tablica 4

Wartości współczynników A, B, C równania (7) i współczynnika korelacji R

Rodzaj próby	Rodzaj współczynnika			Współczynnik korelacji R
	A	B	C	
Y3	- 0,00234	0,40229	33,25233	0,986
Y16	- 0,00277	0,52639	35,42162	0,998

2. WYNIKI BADAŃ ADHEZJI

Wyniki pomiarów adhezji złączy K1 zawierających folię z prób Y1+Y18 oraz obliczeń statystycznych i obliczeń modelu przedstawiono w załączniku 4. Ze względu na rodzaj systemu edytorskiego w stosowanym do obliczeń komputerze IBM PC/AT w załączniku 4 zastąpiono symbol "6" symbolem "y", symbol "E_j" symbolem "x" oraz przyjęto skalę "y" w MPa, a skalę "x" w 0,1 kJ/m² (tzn. $0 \leq x \leq 10 \text{ kJ/m}^2$).

Obliczono:

- wartości średnie adhezji (\bar{y}) z dziewięciu pomiarów y dla każdego z jedenastu (próby Y1+Y3) lub dwunastu (próby Y4+Y18) punktów pomiarowych o ustalonej wartości x, przy czym dobór punktów pomiarowych dokonywany był indywidualnie dla każdej próby tak, aby jak najdokładniej zbadać te obszary, w których występują nieliniowe zmiany wartości \bar{y} (uzyskano: $0,796 \leq \bar{y} \leq 9,292 \text{ MPa}$),
- wartości współczynników a, b, c i d modelu \hat{y} ,
- estymatory odchylenia standardowego (s) w populacjach generalnych reprezentowanych przez kolejne próby Y₁ (uzyskano: $s \leq 1,685 \text{ MPa}$),
- połowy przedziałów ufności dla poszczególnych wartości \bar{y} oraz odchylenia bezwzględne ($\Delta\hat{y}$) i względne ($\Delta\hat{y} [\%]$) modelu \hat{y} od wartości średnich \bar{y} w kolejnych punktach pomiarowych (uzyskano: $\Delta\hat{y} \leq 0,530 \text{ MPa}$, $\Delta\hat{y} [\%] < 10,41\%$ - dla $\hat{y} > 0,9 \text{ MPa}$).

Błąd względny pojedynczych pomiarów adhezji wynikający z klasy stosowanej podczas badań zrywarki nie przekraczał 1% wartości mierzonej. Błąd ten jest na ogół znacznie mniejszy (o rząd wielkości) od odchylenia standardowego wyników pomiarów i dlatego nie wpływa na ocenę wyników badań.

Wyniki testu przyczepności farby drukarskiej do FPE wykonanego według normy [335] przedstawiono w tabelicy 5. Ze względu na ograniczenia wynikające z metody badań wyznaczono jedynie przedział (ΔE_j) wartości E_j taki, że dla E_j z tego przedziału osiągnięto już adhezję odpowiadającą stanowi, w którym - według normy [335] - "farbę uważa się za przyczepną do podłoża"

Tabela 5

Wyniki testu przyczepności farby drukarskiej do FPE

Numer próby	$\Delta E_j \text{ [kJ/m}^2\text{]}$
Y1	0,2±0,3
Y2	0,2±0,3
Y3	0,3±0,6
Y4	0,9±1,5

Numer próby	ΔE_j [kJ/m ²]
Y5	1,5+2,0
Y6	1,5+2,5
Y7	1,5+2,0
Y8	2,5+4,0
Y9	2,5+5,5
Y10	2,0+3,0
Y11	3,5+4,5
Y12	3,5+6,0
Y13	3,0+4,5
Y14	3,5+5,0
Y15	>6,0
Y16	3,5+5,0
Y17	>5,0
Y18	>7,5

2.1. Modele adhezji

Wyniki badań adhezji poddano analizie matematycznej i fizycznej. Rozważano różne modele opisujące zależności między x i $\bar{\gamma}$. Odrzucono m.in. możliwość zastosowania modelu wielomianowego, który może przyjmować wartości równe wartościom $\bar{\gamma}$ w kolejnych punktach pomiarowych oraz modelu Czebyszewa, który umożliwia minimalizację błędu dopasowania, gdyż modele te nie odzwierciedlają fizycznej natury zmian zachodzących podczas procesu aktywacji. Ostatecznie do opisu zależności między x a $\bar{\gamma}$ ustalonych na podstawie badań w próbach Y1+Y3 przyjęto następujący model:

$$\bar{\gamma} = a + (bx - c)\exp(-dx) \quad (10)$$

Natomiast dla opisu tej zależności w próbach Y4+Y18 przyjęto model:

$$\bar{\gamma} = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } 0 \leq x \leq e \\ a + [b(x-e) - c] \exp[-d(x-e)] & \text{dla } e \leq x \leq 100 \end{cases} \quad (11)$$

gdzie: a, b, c, d, e - współczynniki modelu przyjmujące wartości ze zbioru nieujemnych liczb rzeczywistych.

Doboru współczynników a , b , c , d modeli (10) i (11) dokonywano metodą najmniejszych kwadratów, natomiast dobór współczynnika e modelu (11) dokonywany był na podstawie pomiarów wartości y w poszczególnych próbach.

Przyjmując założenie, że odchylenia wartości \hat{y} od wartości \bar{y} we wszystkich punktach pomiarowych modelu (10) nie powinny wykroczyć poza przedziały ufności dla wartości \bar{y} , tzn., że krzywe (10) powinny przebiegać przez te przedziały, otrzymuje się warunek:

$$|\bar{y} - \hat{y}| < 0,5 \text{ pu.} \quad (12)$$

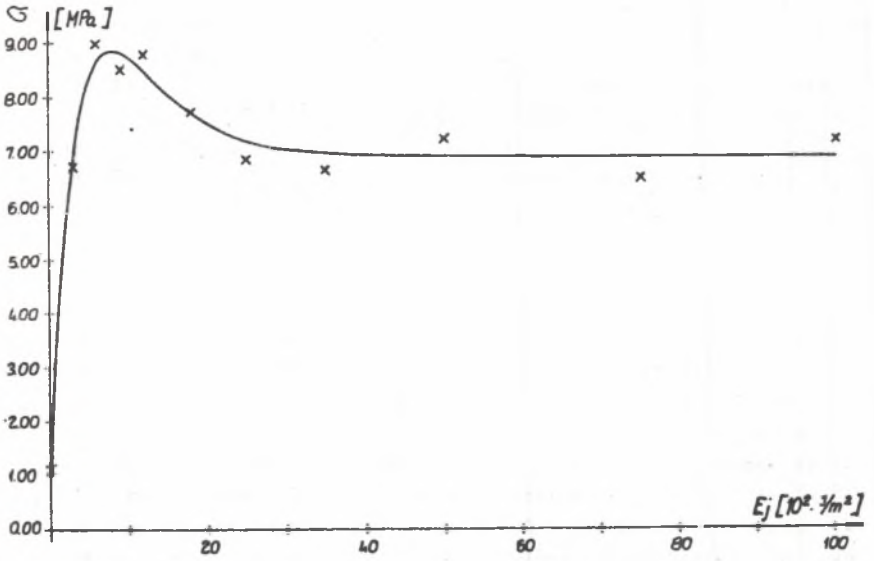
W celu uproszczenia modelu opisującego wyniki badań prób Y4+Y1R przyjęto (11) w przedziale $0 \leq x \leq e$ stałą wartość $\hat{y} = 0,9$ MPa. Uproszczenie to wynikające m.in. z hipotezy o jedności zjawisk fizycznych i chemicznych we wszystkich próbach Y4+Y1R nie wpływa na ocenę wyników uzyskanych podczas badań. Konsekwencją tego uproszczenia jest ograniczenie w modelu (11) warunku (12) do przedziału $x > e$, tzn. uznanie warunku (12) za obowiązujący jedynie dla $\hat{y} > 0,9$ MPa. Drugie uproszczenie modelu (11) w stosunku do związku między wartościami σ i E_j zachodzi w otoczeniu punktu $(e; 0,9)$. Charakter przejścia odcinka o równaniu: $\hat{y} = 0,9$ (dla: $0 \leq x \leq e$) w krzywą o równaniu: $\hat{y} = a + [b(x-e) - c] \exp [-d(x-e)]$ (dla: $e \leq x \leq 100$), jaki występuje w tym punkcie, nie posiada odpowiedniej interpretacji fizycznej (funkcja \hat{y} nie jest różniczkowalna względem x w tym punkcie, posiada jedynie pochodne jednostronne, punkt $(e; 0,9)$ jest punktem kątowym). Jednak i to uproszczenie nie ma istotnego wpływu na wyniki wnioskowania na podstawie modelu (11) o przebiegu zależności między wartościami σ i E_j .

Na rys. 6 przedstawiono przebieg zależności (10) dla próby Y1 (wartości \bar{y} zaznaczone krzyżykiem), a na rys. 7 przebieg zależności (11) dla próby Y4.

Wyniki obliczeń współczynników modeli (10) i (11) przedstawiono w tablicy 6. Dla wszystkich wymaganych przypadków spełniony jest warunek (12), a wartości współczynników R spełniają nierówność:

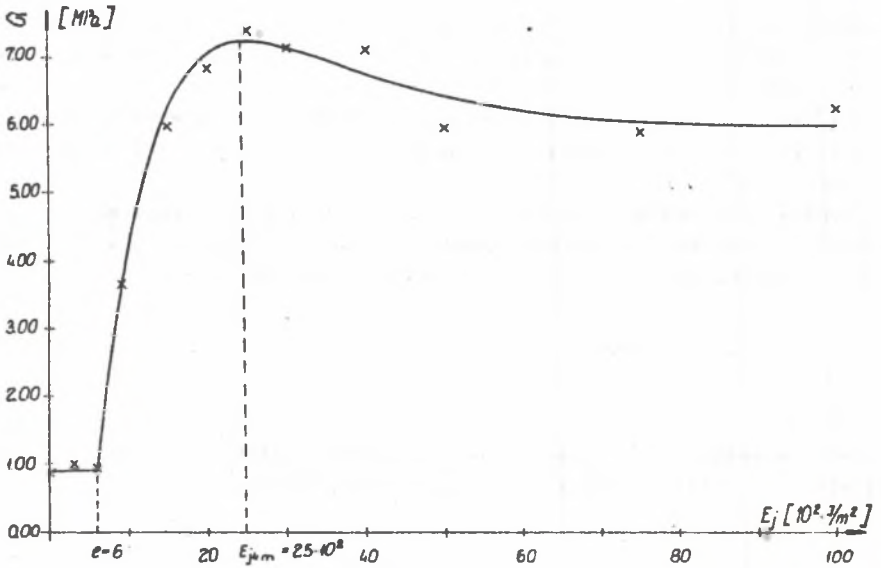
$$0,986 \leq R \leq 0,999 \quad (13)$$

Wyniki przedstawionych wyżej rozważań oraz wyniki pomiarów i obliczeń zawarte w załączniku 4 są zgodne, co stanowi podstawę do uznania, że modele (10) i (11) zostały skonstruowane poprawnie.



Rys. 6. Zależność adhezji aktywowanej folii z PE II/O2O/FO do kleju epoksydowego od wartości E_j

Fig. 6. Relationship of adhesion between treated PE II/O2O/FO film and epoxy adhesive to E_j value



Rys. 7. Zależności adhezji aktywowanej folii z PE II/O2O/FO o zawartości 0,03% COP do kleju epoksydowego od wartości E_j

Fig. 7. Relationship of adhesion between treated PE II/O2O/FO film with 0,03% content of COP and epoxy adhesive to E_j value

Tablica 6

Wyniki obliczeń współczynników a, b, c, d modelu (10) dla prób Y1+Y3 oraz a, b, c, d, e modelu (11) dla prób Y4+Y1P i współczynnika korelacji R

Numery prób Y									
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	6,890	6,840	6,800	6,000	5,750	5,400	5,700	4,900	4,800
b	1,934	1,241	0,932	0,635	0,449	0,326	0,300	0,237	0,166
c	5,770	5,720	5,680	5,100	4,850	4,500	4,800	4,000	3,900
d	0,191	0,115	0,088	0,089	0,068	0,062	0,053	0,038	0,039
e	0	0	0	6	9	11	9	12	14
R	0,989	0,988	0,990	0,996	0,996	0,997	0,999	0,995	0,997
1	10	11	12	13	14	15	16	17	18
a	5,200	4,200	4,200	4,000	2,500	2,000	1,230	1,200	1,000
b	0,279	0,226	0,155	0,247	0,201	0,153	0,190	0,128	0,073
c	4,300	3,300	3,300	3,100	1,600	1,100	0,330	0,300	0,100
d	0,046	0,033	0,034	0,034	0,024	0,021	0,018	0,016	0,015
e	10	13	15	12	15	17	14	17	19
R	0,996	0,997	0,997	0,997	0,994	0,997	0,997	0,995	0,986

2.2. Podatność FPE na zmiany adhezji

W celu scharakteryzowania zmian właściwości FPE podczas aktywacji zdefiniowano pojęcie: "podatność (p_a) FPE na zmiany adhezji złączny K1 zachodzące podczas aktywacji pod wpływem zmian wartości E_j i v", opisane następującą zależnością:

$$p_a(Y_i) = \frac{d\delta}{dE_j} = \frac{d\hat{y}(Y_i)}{dx}, \quad (i = 1+18) \quad (14)$$

Stąd z modelu (10) wynika:

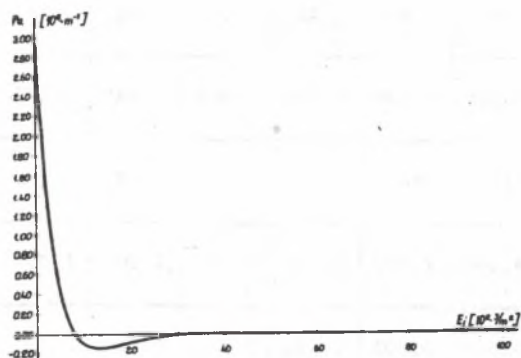
$$p_a(Y_i) = (-bdx + b + cd)\exp(-dx), \quad \text{dla: } 0 \leq x \leq 100, \quad (15)$$

$i = 1, 2, 3.$

a z modelu (11):

$$p_a(Y_i) = \begin{cases} 0, & \text{dla: } 0 \leq x \leq e \\ (-bdx + b + cd + bde)\exp[-d(x-e)], & \text{dla: } e \leq x \leq 100 \end{cases} \quad (16)$$

$(i = 4+18)$



Rys. 8. Zmiany podatności p_a folii z PE II/020/FO w zależności od wartości E_j
Fig. 8. Changes in susceptibility p_a of the PE II/020/FO film according to the E_j value

fazie (pomimo dalszego wzrostu wartości E_j) adhezja zachowuje w przybliżeniu wartość stałą ($0 < |p_a| < 10^{-2}$).

Wspólną cechą zmian adhezji złączny K1 z prób Y4+Y18 opisywanych modelem (11) jest to, że można wyróżnić w nich cztery kolejne fazy. W pierwszej fazie pomimo wzrostu wartości E_j wartość δ utrzymuje się na stałym poziomie. Faza ta obejmuje zakres: $0 \leq E_j \leq 10^2 \cdot e$ J/m², a wartość δ

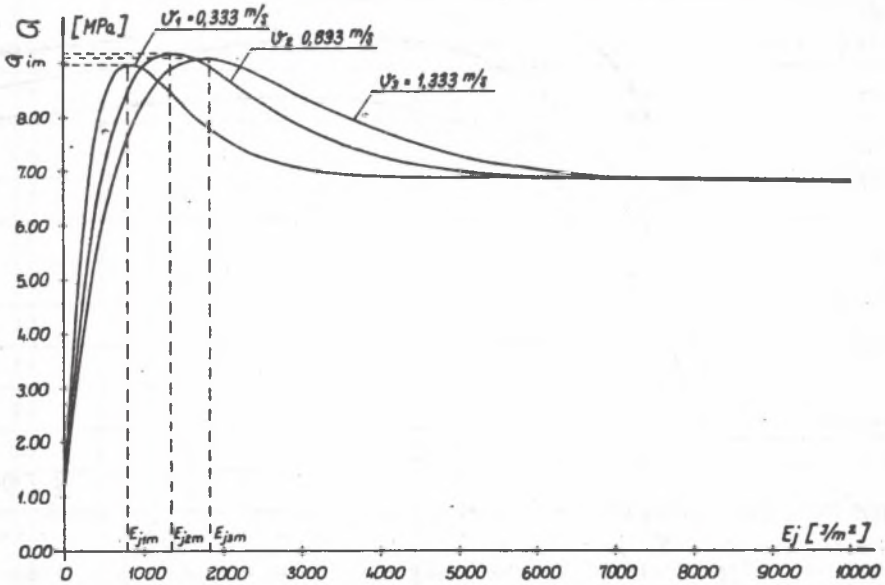
Na rys. 8 przedstawiono przebieg zależności (15) dla próby Y1. Dla prób Y2 i Y3 zależności te mają podobny przebieg.

Wspólną cechą zmian adhezji złączny K1 z prób Y1+Y3 pod wpływem aktywacji jest to, że można wyróżnić w nich trzy kolejne fazy. W pierwszej fazie wraz ze wzrostem wartości E_j następuje szybki wzrost adhezji do wartości maksymalnej. W fazie tej zachodzi: $p_a > 0$. W drugiej fazie (wraz z dalszym wzrostem wartości E_j) następuje spadek wartości adhezji ($p_a < 0$), a w trzeciej

w przybliżeniu równa jest adhezji FPE nieaktywowanej (dlatego dla wszystkich prób Y4+Y1R i modelu (11) przyjęto: $\sigma = \hat{\gamma} = 0,9$ MPa w przedziale: $0 \leq x \leq e$, tzn. $0 \leq E_j \leq 10^2 \cdot e$ J/m²). Dla fazy pierwszej zachodzi: $p_a(Y_1) = 0$ ($i = 4+1R$). Cechą charakterystyczną tej fazy jest to, że wraz ze wzrostem wartości v (przy stałej zawartości COR) oraz wraz ze wzrostem zawartości COR (przy stałej wartości v) rośnie wartość e , tzn. zwiększa się przedział wartości E_j , w którym aktywacja nie powoduje wzrostu adhezji. W drugiej fazie wraz ze wzrostem wartości E_j następuje (podobnie jak w fazie pierwszej dla prób Y1+Y3) szybki wzrost adhezji do wartości maksymalnej. Cechą charakterystyczną tej fazy jest to, że wraz ze wzrostem wartości v (przy stałej zawartości COR) oraz ze wzrostem zawartości COR (przy stałej wartości v) wzrasta wartość E_{j1m} . Również w taki sam sposób zmienia się początkowa wartość p_a w tej fazie ($0 \leq p_a < 1,1$). Fazy trzecia i czwarta są analogiczne do fazy drugiej i trzeciej dla prób Y1+Y3. W odróżnieniu od krzywych określonych wzorem (10), krzywe określone wzorem (11) opadają w fazie trzeciej i czwartej bardziej łagodnie ($|p_a| < 0,042$).

2.3. Wartość maksymalna adhezji

Wpływ zmian wartości v na wartość σ przedstawiono na rys. 9 (krzywe (10) z prób Y1, Y2, Y3). Z danych przedstawionych w załączniku 4 oraz z rys. 9 wynika, że maksymalna wartość adhezji (σ_{1m}) nie zależy od wartości v . W pierwszej fazie aktywacji stromość narastania adhezji maleje wraz



Rys. 9. Wpływ prędkości (v_1) przesuwu FPE podczas aktywacji na wartości E_{j1m} ($i = 1, 2, 3$; opinie symboli w tekście)

Fig. 9. Effect of FPE running speed (v_1) during treatment on E_{j1m} value ($i = 1, 2, 3$); (explanation of symbols in the article),

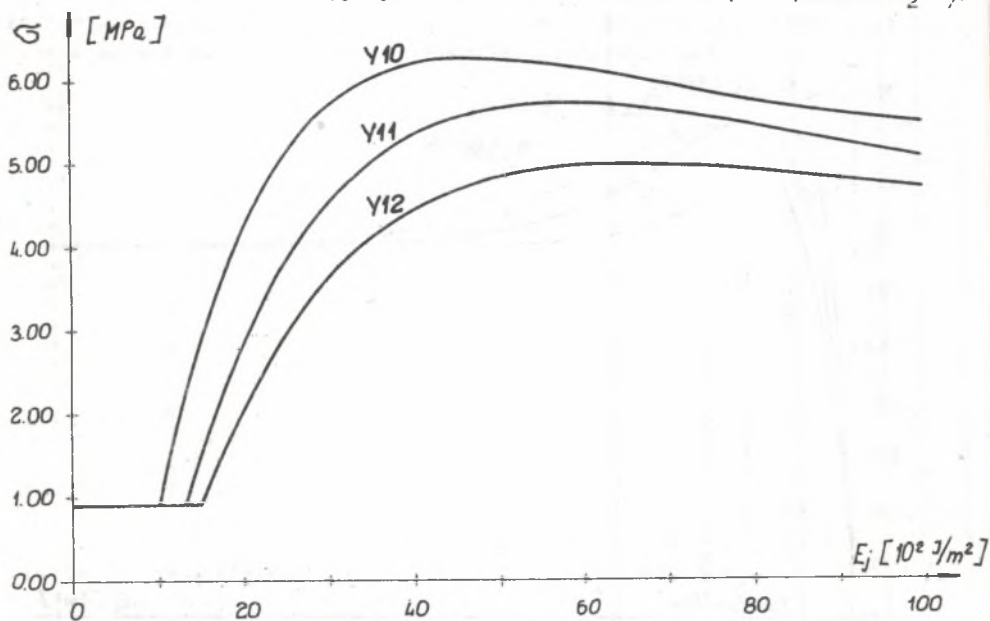
ze wzrostem v ($p_a(Y1) > p_a(Y2) > p_a(Y3)$), a rośnie wartość E_j , dla której adhezja osiąga wartość maksymalną. Na podstawie analizy wyników pomiarów i modelu (10) dla prób Y1+Y3 przyjęto hipotezę, że między wartością v_1 a wartością E_{j1m} (wartość energii jednostkowej, przy której dla prędkości v_1 występuje σ_{1m}) zachodzi następująca zależność:

$$E_{j1m} = E_{j1m} \left(\frac{v_1}{v_1} \right)^k, \quad (17)$$

gdzie: $v_1 = 0,333$ m/s, $E_{j1m} = 0,82$ kJ/m², $0 < k < 1$.

Dla prób Y2 i Y3 obliczono odpowiednio: $k_2 = 0,528$ i $k_3 = 0,547$. Celem potwierdzenia hipotezy i dokładnego określenia wartości k przeprowadzono badania uzupełniające adhezji złączy K1 z próbkami folii z PE II/020/FO aktywowanymi z prędkościami: $v_4 = 0,167$ m/s, $v_5 = 0,583$ m/s, $v_6 = 1,083$ m/s i $v_7 = 1,667$ m/s. Uzyskano kolejno: $k_4 = 0,519$, $k_5 = 0,548$, $k_6 = 0,525$ i $k_7 = 0,534$.

Wyniki badań są podstawą do przyjęcia, że wartość E_{j1m} , dla której występuje maksimum adhezji złączy K1 z folią z PE II/020/FO aktywowaną z prędkością v_1 , można określić z wystarczającą dokładnością na podstawie zależności (17), przyjmując: $k = 0,533$ (średnia arytmetyczna z k_2+k_7).



Rys. 10. Zależność adhezji aktywowanej folii z PE II/020/F125 do kleju epoksydowego od prędkości przesuwu folii podczas aktywacji i od wartości E_j (próby Y10+Y12)

Fig. 10. Relationship between adhesion of treated PE II/020/F125 film to epoxy adhesive and film running speed during treatment and E_j value (Y10+Y12 sets of samples)

Dla prób Y4+Y18 wpływ prędkości v_1 na wartość δ jest podobny jak dla prób Y1+Y3. W analogiczny sposób można również wyznaczyć wartość $E_{j,im}$ (wzór (17)). Istotną różnicą jest natomiast to, że dla prób Y_1 ($i=4+18$) maksymalna wartość adhezji maleje wraz ze wzrostem wartości v_1 i wraz ze wzrostem zawartości COR w PE (rys. 10).

2.4. Ocena statystyczna modeli

Dla zbadanie charakteru różnic między modelami z prób Y1+Y3 zastosowano test istotności dla dwóch średnich [89, 178, 271]. Sformułowano hipotezę: $H_0 : \bar{Y}_j = \bar{Y}_i$ ($i, j = 1, 2, 3; j \neq i; \bar{Y}_j, \bar{Y}_i$ - wartości średnie adhezji z prób Y_j i Y_i w punktach o równych wartościach E_j) wobec hipotezy alternatywnej $H_1 : \bar{Y}_j \neq \bar{Y}_i$. Brak podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 nie pozwala rozstrzygnąć, czy różnice między modelami są spowodowane czynnikiem losowym czy czynnikiem fizycznym. Natomiast przyjęcie hipotezy H_1 pozwala wnioskować o istotnym wpływie na postać modelu czynnika fizycznego (w rozpatrywanych przypadkach: zmian prędkości v). Warunkiem przeprowadzenia testu istotności jest przyjęcie hipotezy o równości wariancji dla \bar{Y}_i i \bar{Y}_j . Hipotezę tę weryfikowano testem F Snedecora [89, 271]. Dla wszystkich badanych par \bar{Y}_i i \bar{Y}_j uzyskano pozytywny wynik testu F Snedecora (wartość testu F spełnia nierówność: $F < F_{kryt} = 3,44$).

Wyniki testu istotności przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 7

Wyniki testu istotności różnic dwóch średnich dla pomiarów z prób Y1+Y3

x	\bar{Y}_1/\bar{Y}_2	w	\bar{Y}_1/\bar{Y}_3	w	\bar{Y}_2/\bar{Y}_3	w
0	0	-	0	-	0	-
3	2,88	+	8,26	+	4,24	+
6	3,54	+	7,00	+	3,41	+
9	0,24	-	2,71	+	2,26	+
12	1,76	-	1,11	-	2,49	+
18	2,30	+	6,12	+	2,83	+
25	2,74	+	6,24	+	3,27	+
35	2,45	+	1,76	-	0,44	-
50	0,26	-	0,49	-	0,88	-
75	0,04	-	2,06	-	1,89	-
100	1,61	-	0,19	-	1,87	-

W kolumnach \bar{y}_j/\bar{y}_1 podano wartości testu istotności t kolejnych par \bar{y}_j i \bar{y}_1 dla 16 stopni swobody (każdą średnią \bar{y}_j oraz \bar{y}_1 obliczono z dziewięciu pomiarów, tzn. posiadała one osiem stopni swobody). W kolumnie w znakiem "+" oznaczono te przypadki, dla których odrzucono hipotezę H_0 na korzyść hipotezy H_1 ($t > t_{kryt} = 2.12$), a znakiem "-" te przypadki, dla których brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy H_0 . Z tablicy 7 wynika, że istotne różnice adhezji (zależne od wartości v_1) występują w zakresie: $0 < E_j \leq 2,5 \text{ kJ/m}^2$ (w przypadku prób Y1/Y2 w zakresie do $3,5 \text{ kJ/m}^2$). Brak istotnych różnic w punktach: $E_j = 0,9 \text{ kJ/m}^2$ (próby: Y1/Y2) oraz $E_j = 1,2 \text{ kJ/m}^2$ (próby: Y1/Y2 i Y1/Y3) należy interpretować jedynie pod względem formalnym, gdyż w obszarze tym krzywa \hat{y}_1 już opada ($p_a < 0$), podczas gdy krzywe \hat{y}_2 i \hat{y}_3 znajdują się w fazie wznoszenia ($p_a > 0$). Brak istotnych różnic dla wszystkich przypadków w punkcie $E_j = 0$ jest oczywisty (folia nieaktywowana, a zatem nie istnieje czynnik fizyczny powodujący zmiany modeli).

W odróżnieniu od prób Y1+Y3, aktywując folię dla prób Y4+Y18, przyjmowano różne, niepowtarzające się w poszczególnych próbach zbiory wartości E_j . Uzasadnione to jest znacznym przesunięciem punktów charakterystycznych: E_{jim} i E_{jig} (punkt 2.5), w pobliżu których grupowano wartości E_j , z jakimi aktywowano kolejne próbki w celu dobrego określenia modelu. Dlatego nie można było przeprowadzić dla wszystkich par punktów pomiarowych poszczególnych modeli testu istotności. Dla punktów porównywalnych, w których przeprowadzono ten test, istotne różnice (spowodowane czynnikiem fizycznym) zauważono w następujących zakresach E_j poszczególnych prób: Y4+Y6 dla: $0,6 < E_j \leq 3,5 \text{ kJ/m}^2$, Y7+Y9 dla: $0,9 < E_j < 4,0 \text{ kJ/m}^2$, Y10+Y12 dla: $1,0 < E_j \leq 10 \text{ kJ/m}^2$, Y13+Y15 dla: $1,2 < E_j \leq 10 \text{ kJ/m}^2$, Y16+Y18 dla: $1,4 < E_j \leq 10 \text{ kJ/m}^2$.

Wyniki testu istotności oraz charakter zmian adhezji w zależności od parametrów procesu aktywacji pozwalają wnioskować o istotnym wpływie zmian prędkości przesuwu FPE podczas aktywacji na zmiany wartości tej adhezji.

2.5. Interpretacja fizyczna modeli

Model (10), oprócz opisu formalnego, odzwierciedla również zmiany zachodzące w WW FPE pod wpływem aktywacji. Różnica: "a -c" jest równa wartości 6 folii nieaktywowanej. Człon liniowy "b · x" odzwierciedla zmiany sprzyjające wzrostowi adhezji (utlenianie WW i powstawanie w niej grup polarnych, sieciowanie WW, usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni FPE). Człon wykładniczy: "exp(-dx)" odzwierciedla zmiany przeciwdziałające adhezji (degradacja łańcuchów PE wskutek działania plazmy, powstawanie produktów utleniania słabo związanych z matrycą PE). Szczegółowe określenie związków liczbowych między tymi zjawiskami a współczynnikami modelu (10) wymagałoby przeprowadzenia rozległych badań. Jednak na podstawie aktualnego stanu wiedzy o tych zjawiskach można przypuszczać, że badania takie nie dałyby jednoznacznej odpowiedzi.

Współczynniki a , b , c , d modelu (11) mają podobne znaczenie fizyczne jak w modelu (10). Natomiast współczynnik e_i (wartość współczynnika e w i -tej próbie) odzwierciedla graniczną wartość przedziału energii wyładowań niezupełnych na jednostkę aktywowanej folii (E_{jig}), w którym nie następuje jeszcze wzrost adhezji pod wpływem aktywacji. Dla danego e_i zachodzi: $E_{jig} = 10^2 e_i$. Wartość E_{jig} można obliczyć ze wzoru (17), przy czym dla tego celu zastąpiono symbol "k" symbolem "m" ($0 < m < 1$) oraz symbole E_{jim} i E_{jim} odpowiednio symbolami E_{jig} i E_{jig} .

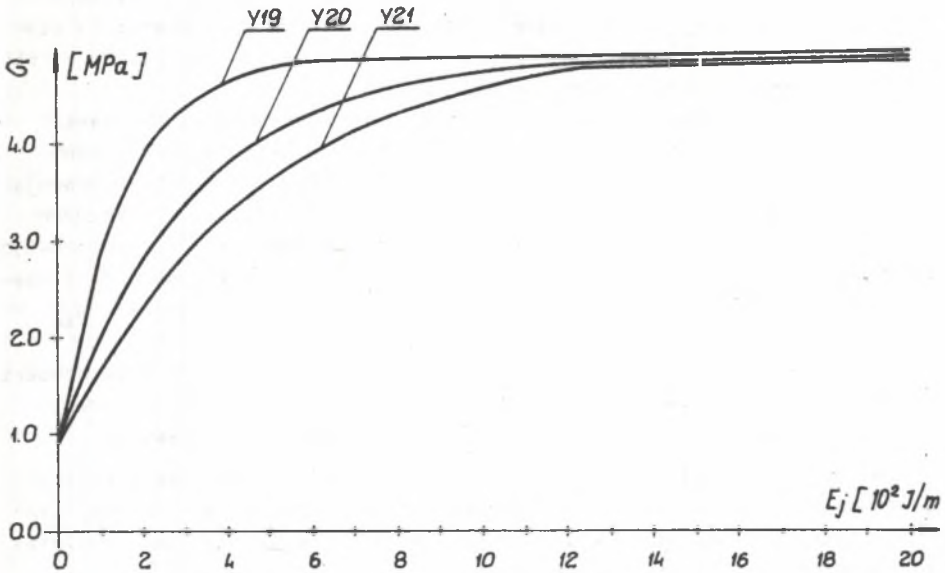
W tabelicy B przedstawiono wyniki pomiarów wartości: E_{jig} , E_{jim} , β_{im} oraz wyniki obliczeń współczynników "k" i "m". Dla prób folii z PE o jednakowej zawartości COR, lecz różnych v_1 zarówno wartości poszczególnych współczynników "k", jak i wartości poszczególnych współczynników "m" są w przybliżeniu równe. Wartości te w obu przypadkach maleją wraz ze wzrostem zawartości COR. Zachodzi przy tym zawsze: $m > k$. Badania dodatkowe próbek FPE aktywowanych z prędkościami $v_1 = 0,167$ i $1,667$ m/s potwierdziły te wnioski.

Zmniejszanie adhezji wraz ze zwiększeniem udziału masowego COR w PE można interpretować w następujący sposób. Proces migracji COR na powierzchnię i do WW FPE jest szczególnie intensywny bezpośrednio po wytłoczeniu folii [81]. Wskutek tego na powierzchni FPE tworzy się warstwa COR słabo związana z matrycą PE. Wraz ze wzrostem zawartości COR w PE, z jakiego wytłaczana jest folia, rośnie również jako koncentracja na powierzchni i w WW tej folii. Jest to przyczyną wzrostu wartości E_{jig} , tzn. rozszerzenia przedziału wartości E_j , w którym dokonuje się już proces niszczenia warstwy COR podczas aktywacji, ale nie obserwuje się jeszcze wzrostu adhezji. Dopiero dla $E_j > E_{jig}$ zaczyna następować wzrost adhezji spowodowany zmianami opisanymi w rozdziale 1 (punkt 4). Wzrost ten jest jednak utrudniony przez pozostałości COR, co uniemożliwia uzyskanie wartości adhezji takiej jak w próbach Y1+Y3. Jednocześnie z tych samych przyczyn wartości E_{jim} dla Y4+Y18 są znacznie większe niż dla Y1+Y3.

Badania dodatkowe adhezji złączy K2 z folią z PE II/020/FO (próby: Y19+Y21) potwierdziły możliwość stosowania modelu (10). Próby te wykazały również, że wartości E_{jim} spełniają zależność: $0,7 < E_{jim} < 1,5$ kJ/m², co odpowiada w przybliżeniu wynikowi uzyskanym z prób Y1+Y3 przy tych samych wartościach v_1 ($0,82 < E_{jim} < 1,75$ kJ/m²). Jednak wartości β_{im} uzyskane z prób Y19+Y21 są mniejsze niż z prób Y1+Y3 ze względu na inny charakter dekohezji złączy K2 (dekohezja w warstwie kleju poliuretanowego - punkt 4). Z tego też względu dla $E_j > E_{jim}$ wartość adhezji z prób Y19+Y21 jest w przybliżeniu stała (rys. 11).

Tablica 8
 Wyniki obliczeń wartości E_{j1g} , E_{jim} i δ_{1m} oraz współczynników k i m dla modeli z prób Y4-Y18

		\hat{Y}_1																	
1	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
E_{j1g}	600	900	1100	900	1200	1400	1000	1300	1500	1200	1500	1700	1400	1700	1900				
E_{jim}	2530	3450	4090	4390	5520	6310	4710	5790	6570	5390	6460	7180	7130	8180	8700				
δ_{1m}	7,28	6,92	6,22	6,59	6,11	5,43	6,30	5,76	5,01	5,74	5,05	4,30	4,99	4,03	2,75				
k		0,339	0,347		0,250	0,262		0,226	0,240		0,198	0,207		0,152	0,144				
m		0,443	0,437		0,314	0,319		0,286	0,293		0,244	0,251		0,212	0,220				



Rys. 11. Zależność adhezji aktywowanej folii z PE II/O20/FO do kleju poliuretanowego od prędkości przesuwu folii podczas aktywacji i od wartości E_j (próby Y19+Y21)

Fig. 11. Relationship between adhesion of treated PE II/O20/FO film to polyurethane adhesive and film running speed during treatment and E_j value (Y19+Y21 sets of samples)

2.6. Wnioski

Na podstawie wyników badań adhezji można sformułować następujące wnioski:

1. Modele (10) i (11) dobrze opisują zależności adhezji złączy K1 i K2 od E_j przy różnych wartościach v . Modele te mogą stanowić podstawę doboru parametrów procesu aktywacji FPE o różnej zawartości COR.

2. Podatność FPE na zmiany adhezji (p_a) dla ustalonych wartości v i za wartości COR jest nieliniową funkcją E_j . W przedziale wzrostu adhezji pod wpływem wzrostu wartości E_j , p_a maleje wraz ze wzrostem v i wraz ze wzrostem wartości COR.

3. Zmiany wartości E_{j1m} i E_{j1g} zachodzące pod wpływem zmian wartości v_1 dla FPE o ustalonej zawartości COR można opisać za pomocą zależności (17). Stałą "k" można nazwać: "stała procesu aktywacji", gdyż zależy ona od rodzaju aktywowanej FPE oraz od warunków, w jakich prowadzony jest proces aktywacji. Stałą "m" można nazwać "wyznacznik strefy nieczułości FPE na działanie wyładowań niezupełnych".

4. Dla wartości v występujących obecnie w przemysłowych układach aktywacji FPE (dla zakresu: $0,167 \leq v \leq 1,667$ m/s) maksimum adhezji złączy

K1 z FPE nie zawierającej składników dodatkowych występuje w przedziale wartości: $0,55 < F_{jim} < 1,9 \text{ kJ/m}^2$. Podobne wartości E_{jim} występują dla złączy K2. Jednak wartość σ_{im} złączy K2 jest mniejsza niż złączy K1 ze względu na inny charakter ich dekohezji.

5. Wraz ze zwiększaniem zawartości COR w PE następuje zmniejszanie adhezji złączy K1. Częściowo można przeciwdziałać temu zjawisku przez znaczne zwiększanie mocy wyładowań niezupełnych (wartości E_j). Porównując przykładowo adhezję złączy K1 i wartości E_{jim} dla folii z PE II/020/F0 (bez COR, próba Y2) i dla folii z PE II/020/F125 (zawartość COR: 0,08-0,09% masy PE, próba Y11), można stwierdzić, że pomimo pięciokrotnego zwiększenia wartości E_{jim} w próbie Y11 w stosunku do próby Y2, wartość σ_{im} w próbie Y11 wynosi zaledwie ok. 63% wartości σ_{im} z próby Y2.

6. Zmiany przyczepności (adhezji) farby drukarskiej do PE w zależności od parametrów procesu aktywacji i od zawartości COR, określane według normy [335] mają podobny przebieg jak zmiany opisane we wniosku 5.

Podobne przebiegi zależności adhezji między polipropylenem a klejami epoksydowymi i poliuretanowymi od czasu trwania procesu modyfikacji (tzn. od wartości E_j) polipropylenu metodą wyładowań niezupełnych w atmosferze tlenu zaobserwowali Dorn i Bischoff [59].

3. WYNIKI BADAŃ WPŁYWU SZEROKOŚCI EWN NA ADHEZJĘ

Wstępną ocenę wpływu szerokości EWN na adhezję można przeprowadzić wykorzystując wyniki analizy przedstawione w punkcie 2. Ponieważ przy stałej szerokości EWN:

$$\frac{v_1}{v_1} \approx \frac{t_1}{t_1}, \quad (18)$$

gdzie:

t_1 - czas przebywania FPE przesuwanej z prędkością v_1 w strefie wyładowań niezupełnych,

t_1 - czas przebywania FPE przesuwanej z prędkością v_1 w strefie wyładowań niezupełnych,

to zależność (17) może być przedstawiona w równoważnej postaci:

$$E_{jim} = E_{jim} \left(\frac{t_1}{t_1} \right)^k \quad (19)$$

Z zależności (19) wynika, że:

$$t_1 \rightarrow t_1 \Rightarrow E_{jim} \rightarrow E_{jim} \quad (20)$$

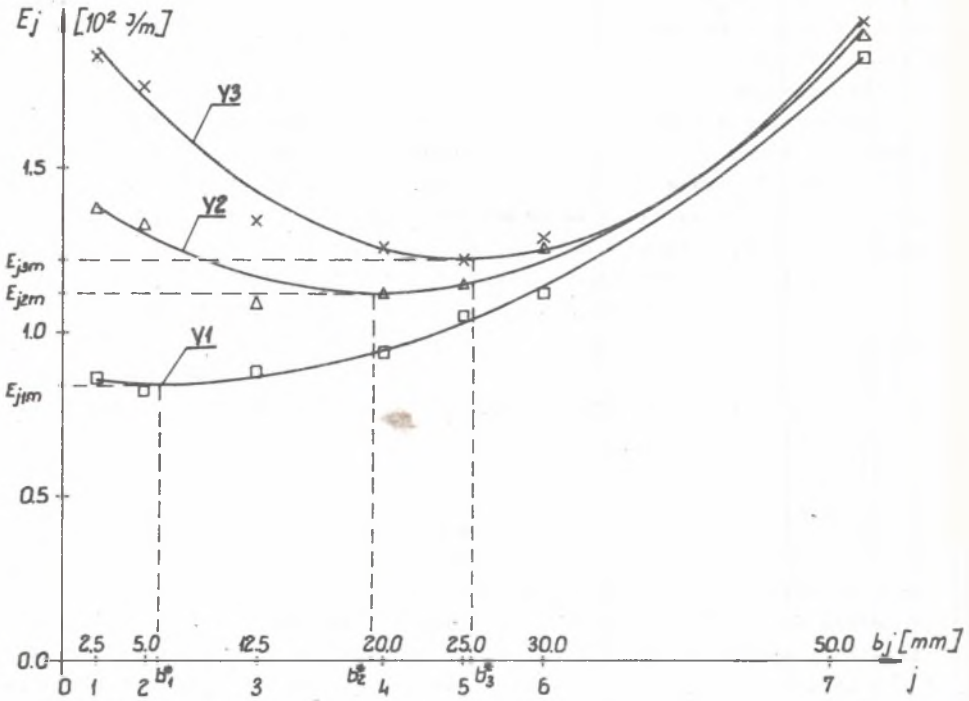
Zależność (20) może być podstawą do wniosku, że zwiększając wraz ze wzrostem v szerokość EWN według proporcji (18), można doprowadzić do stanu, w którym zachodziłoby: $E_{jim} \approx E_{jim}$. Wniosek taki byłby słuszny, gdyby zmiany wartości E_{jim} zależały jedynie od czasu przebywania FPE w strefie wyładowań niezupelných. Jednak na podstawie obserwacji procesu aktywacji można stwierdzić, że wraz ze wzrostem v następuje wzrost turbulencji i prędkości przepływu strumienia powietrza między elektrodami. Powoduje to wzrastające odchylenie i przesunięcie strumienia plazmy w kierunku ruchu FPE. Dlatego wraz ze wzrostem v_1 maleje kąt padania zjonizowanych cząstek plazmy na powierzchnię FPE. Osłabia to ich oddziaływanie na WW FPE. Wzrost prędkości przepływu strumienia powietrza powoduje również zmniejszenie koncentracji ozonu w przestrzeni międzyelektrodowej. Zjawiska te woływają ujemnie na efekt aktywacji.

Podjęto próbę eksperymentalnego zbadania wpływu szerokości EWN na wartość E_{jim} . Badania przeprowadzono z próbkami Y1+Y3 przyjmując siedem różnych szerokości EWN: $b_j = 2,5; 5,0; 12,5; 20,0; 25,0; 30,0; 50,0$ mm ($j = 1+7$). Wyniki badań przedstawiono w tablicy 9, a ich graficzną ilustrację stanowi rys. 12, gdzie symbolami: \square , Δ i \times oznaczono odpowiednio wyniki dla prób Y1+Y3. Wyniki te stanowią średnią arytmetyczną z dzieściu próbek. Dla wszystkich badanych punktów wartości σ_{im} (odpowiadające wartościom E_{jim}) spełniają nierówność: $8,9 < \sigma_{im} < 9,4$ MPa, tzn. zawierają się wewnątrz przedziałów ufności wyznaczonych dla prób: Y1+Y3 (załącznik 4). Na osi odciętych zaznaczono szerokość (b_j) badanych EWN i ich kolejne numery (j), a na osi rzędnych wartości E_{jim} . Stosując metodę najmniejszych kwadratów dokonano aproksymacji wyników z tablicy 9. Najlepsze dopasowania uzyskano za pomocą wielomianów kwadratowych postaci (7)

Tablica 9

Wyniki badań wpływu szerokości EWN na wartość E_{jim}

j	1	2	3	4	5	6	7
b_j [mm]	2,5	5	12,5	20	25	30	50
$E_{jim}(Y1)$ [J/m ²]	860	820	880	940	1050	1120	1840
$E_{jim}(Y2)$ [J/m ²]	1380	1330	1090	1120	1150	1260	1910
$E_{jim}(Y3)$ [J/m ²]	1840	1750	1340	1260	1220	1290	1950



Rys. 12. Wpływ szerokości EWN na wartość E_{jim} aktywowanej folii z PE II/O20/FO

Fig. 12. Effect of EWN width on E_{jim} value of treated PE II/O20/FO film

Tablica 10

Wartości współczynników A, B, C dwumianu kwadratowego opisującego związku między wartościami b_j i E_{jim} dla różnych prędkości przesuwu FPE podczas aktywacji

Numer próby	Rodzaj współczynnika			
	A	B	C	R
Y1	0,510	-5,930	859,889	0,999
Y2	0,858	-33,389	1446,334	0,991
Y3	1,198	-60,303	1981,383	0,992

Współczynniki tych wielomianów przedstawiono w tabelicy 10. Fragmenty parabol opisujących wyniki z poszczególnych prób przedstawiono na rys. 12. Na podstawie tych wyników wyznaczono optymalne wartości b_1^* dla kolejnych krzywych: 5,8; 19,5 i 25,2 mm. Wartościom tym odpowiadają najmniejsze wartości E_{jim} , które wynoszą odpowiednio: $E_{j1m} = 0,843 \text{ kJ/m}^2$, $E_{j2m} = 1,122 \text{ kJ/m}^2$ i $E_{j3m} = 1,223 \text{ kJ/m}^2$. Można zauważyć, że:

$$\left. \begin{aligned} 2,5 &= \frac{v_2}{v_1} < \frac{b_2^*}{b_1^*} = 3,36 \\ 4,0 &= \frac{v_3}{v_1} < \frac{b_3^*}{b_1^*} = 4,34 \\ E_{j3m} &> E_{j2m} > E_{j1m} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Z tabelicy 9 i z rys. 12 wynika, że szerokość EWN szczególnie w przedziale wartości: $b_j \leq 30 \text{ mm}$ ma istotny wpływ na wartość E_{jim} . Wraz ze wzrostem v_1 należy zwiększać wartość b_j , aby uzyskać minimalną wartość E_{jim} . Po przekroczeniu wartości optymalnej b_1^* dalsze zwiększanie szerokości EWN daje efekt negatywny, tzn. powoduje wzrost E_{jim} . Dla $b_j \geq 40 \text{ mm}$ szerokość EWN nie ma praktycznie istotnego wpływu na wartości E_{jim} uzyskiwane przy różnych v_1 .

Uzyskane wyniki potwierdzają wnioski z analizy zależności (18)-(20). Wzrost szerokości EWN (wraz ze wzrostem v_1) do wartości, przy której E_{jim} osiąga minimum, powoduje utrzymanie (lub wydłużenie) czasu oddziaływania plazmy na WW FPE, co sprzyja zmianom powodującym wzrost adhezji. Dalsze zwiększanie szerokości EWN powoduje wzrost powierzchni WW, na którą jednocześnie oddziałuje strumień plazmy, co przy zachowaniu stałej mocy wyładowań niezupełnych zmniejsza skuteczność jego działania. Z zależności (21) wynika, że czas oddziaływania strumienia plazmy nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na zmiany wartości E_{jim} przy wzroście v_1 . Pomimo wzrostu szerokości EWN wraz ze wzrostem v_1 wzrasta wartość E_{jim} .

Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że dla różnych prędkości przesuwu FPE podczas aktywacji należy stosować EWN o odpowiednio dobranych szerokościach. Umożliwia to uzyskanie maksymalnej adhezji przy możliwie najmniejszym zużyciu energii. Dobierając na podstawie rysunku 12 optymalne szerokości EWN, uzyskuje się duże oszczędności E_{jim} , które wynoszą w stosunku do wyników uzyskanych za pomocą EWN standardowej ($b_2 = 5,0 \text{ mm}$): 15,6% (dla $i = 2$) i 30,1% (dla $i = 3$). Dla $i = 1$ ($v_1 = 0,333 \text{ m/s}$) elektroda standardowa ($j = 2$) dobrana jest prawidłowo. Natomiast chcąc stosować dla zakresu: $0,333 \leq v_1 \leq 1,333 \text{ m/s}$ jedną uniwersalną EWN, należy przyjąć jej szerokość około 20 mm. Dodatkowe badania dla prób

Y10+Y12 potwierdziły wyniki badań z prób Y1+Y3. Optymalne szerokości EWN wynosiły odpowiednio: 6,3, 17,9 i 27,8 mm, a oszczędności E_{jim} : 3,6% (dla $i = 10$), 15,9% (dla $i = 11$) i 23,1% (dla $i = 12$).

Uzyskane rezultaty stanowią istotne rozszerzenie wyników wcześniejszych badań autora [303]. Jednocześnie są podstawą do zmiany dotychczasowych konstrukcji EWN w aktywatorach. Zmiany te zostały zastrzeżone przez autora według patentu [332].

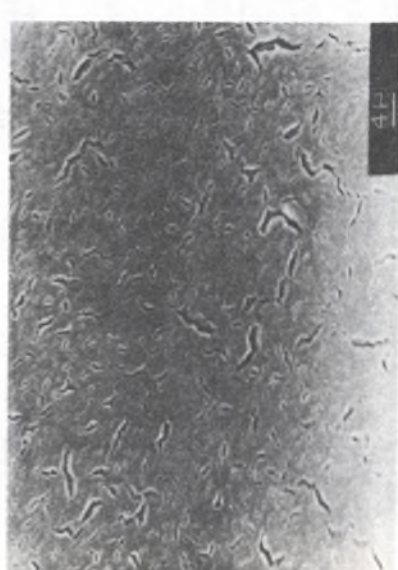
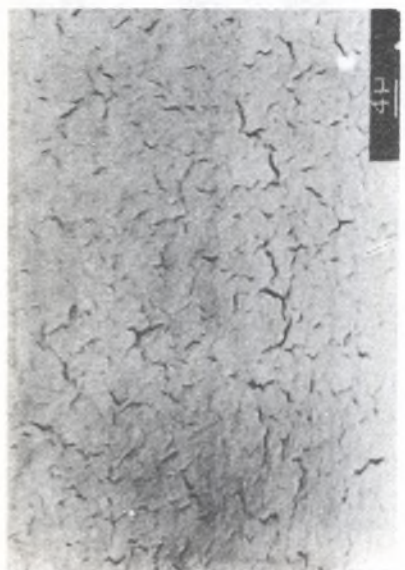
Wyniki omawianych badań są również podstawą do sformułowania wytycznych dla konstrukcji aktywatorów w zakresie doboru ich mocy. Można przyjąć, że w najbliższym kilkuletnim okresie czasu dominować będzie produkcja folii opakowaniowych z PE II/020/FO i II/020/F125 wytłaczanych z prędkością nie przekraczającą 1,167 m/s oraz że wymagana szerokość aktywacji nie będzie przekraczać 1,2 m. Dobierając odpowiednio szerokość EWN (tablica 9) oraz zakładając dwustronną aktywację z prędkością $v_1 = 1,167$ m/s, prowadzoną bezpośrednio po wytłoczeniu FPE, należy przyjąć:

$E_{jim} = 1,2 \text{ kJ/m}^2$ (dla PE II/020/FO) oraz $E_{jim} = 5,0 \text{ kJ/m}^2$ (dla PE II/020/F125). Stąd maksymalne zapotrzebowanie mocy aktywatora wynosi 14 kW.

4. OCENA STRUKTURY GEOMETRYCZNEJ POWIERZCHNI FPE

Ponieważ badania struktury geometrycznej powierzchni aktywowanej i nieaktywowanej FPE za pomocą profilogramometru nie pozwoliły rozstrzygnąć, czy podczas aktywacji zachodzą zmiany tej struktury, podjęto badania metodą mikroskopii skaningowej. Metodą tą zbadano kilkadziesiąt różnych próbek. Z kilkuset wykonanych zdjęć przedstawiono pięć charakterystycznych przypadków (rys. 13÷17). Zdjęcia wykonano w różnej skali (powiększenia na zdjęciach: 600-8000 razy, oznaczenie na dole z prawej strony zdjęcia), przy czym przyjęto zasadę porównywania zdjęć o takim samym powiększeniu. Aby uniknąć zmian WW wywołanych działaniem wiązki elektronów podczas wykonywania zdjęć, ogniskowano obraz na sąsiednim, w stosunku do badanego, fragmencie próbki. Charakterystykę poszczególnych zdjęć przedstawiono w tablicy 11.

Wpływ COR na powierzchnię FPE można dostrzec wyraźnie porównując rysunek 13 i 14. Powierzchnia FPE utworzona przez migrujące cząsteczki COR (rys. 13a) w odróżnieniu od powierzchni folii bez COR (rys. 14a) jest gładka. Widoczne na zdjęciu pęknięcia powstają prawdopodobnie pod wpływem wydzielania się części lotnych i słabo związanych z WW podczas przygotowywania próbek do zdjęć (odgazowanie w komorze próżniowej podczas naporowywania warstwy złota oraz w komorze mikroskopu podczas przygotowywania i wykonywania zdjęć). Mogą wynikać również z różnej rozszerzalności cieplnej COR i PE oraz mogą być uformowane przez nierówności na powierzchni PE. Można zauważyć, że COR pokrywa prawie całą powierzchnię FPE równomiernie, a widoczne pęknięcia tej warstwy nie powinny istotnie zmieniać wartości



a)

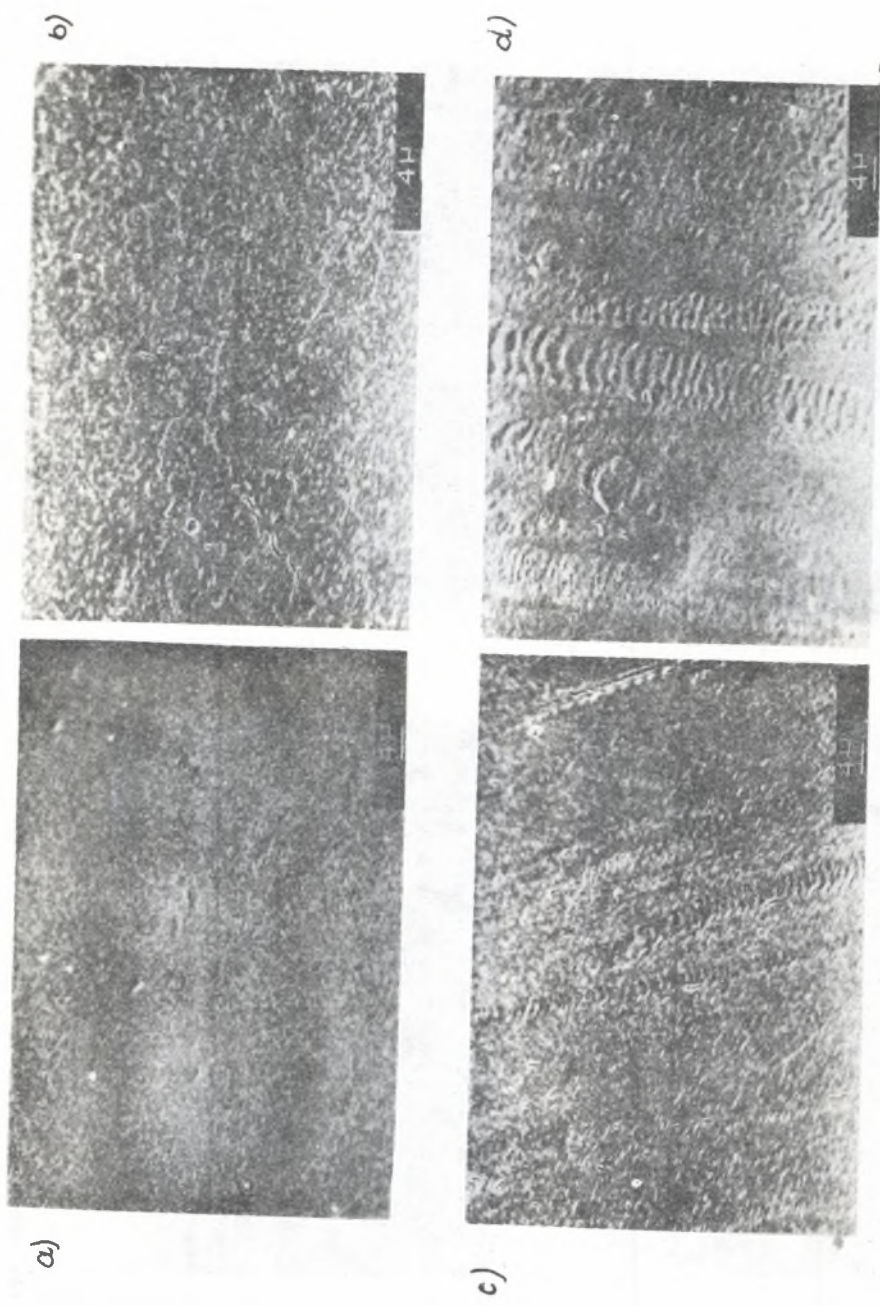
b)

c)

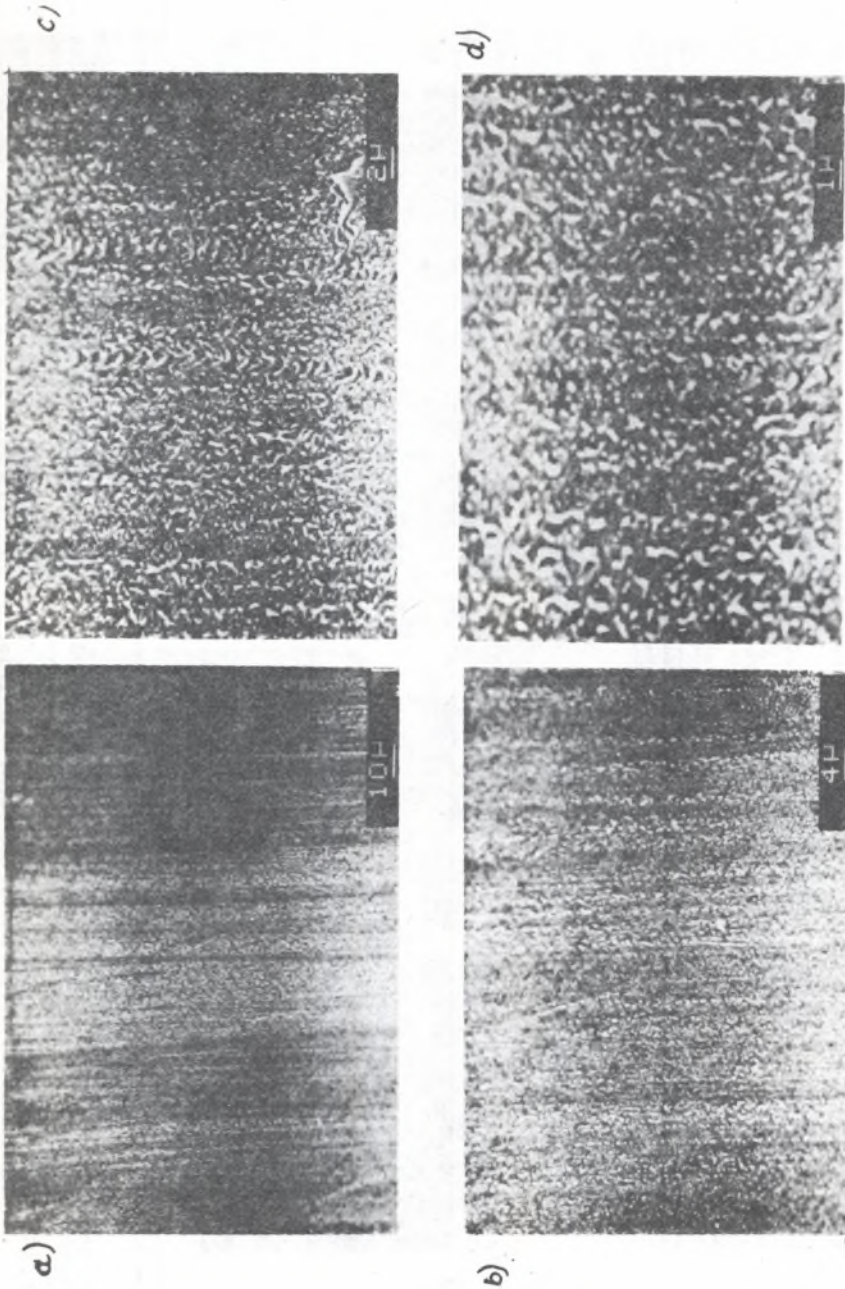
d)

Rys. 13. Obraz powierzchni FPE z PE II/O2Q/FO o zawartości 0,2% COR (opis w tabl. 11).

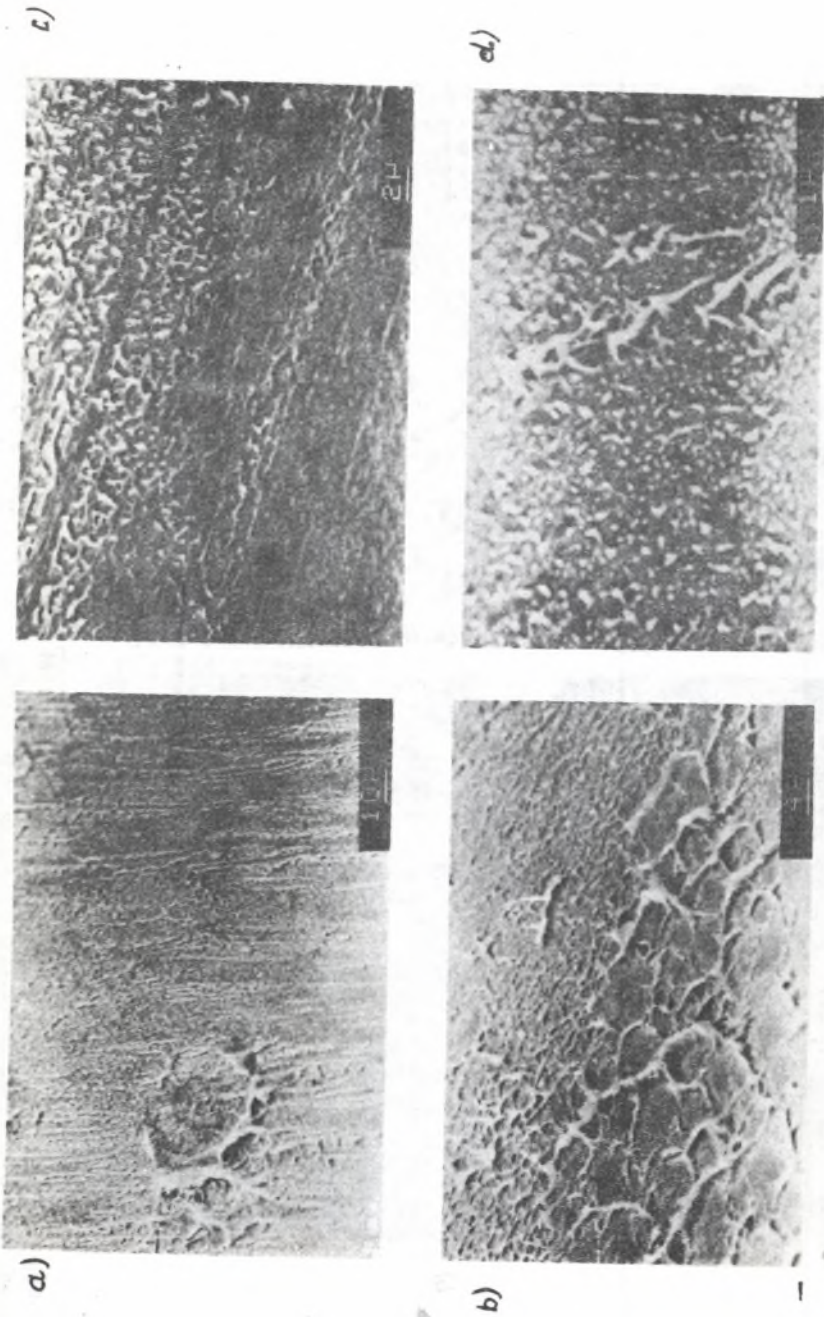
Fig. 13. Scanning electron micrograph of FPE of PE II/O2Q/FO with 0,2% content of COR (description in table 11)



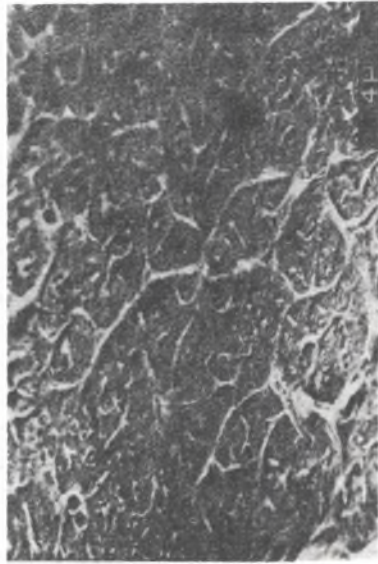
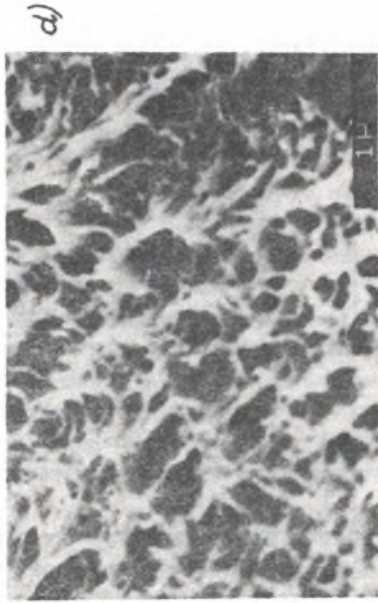
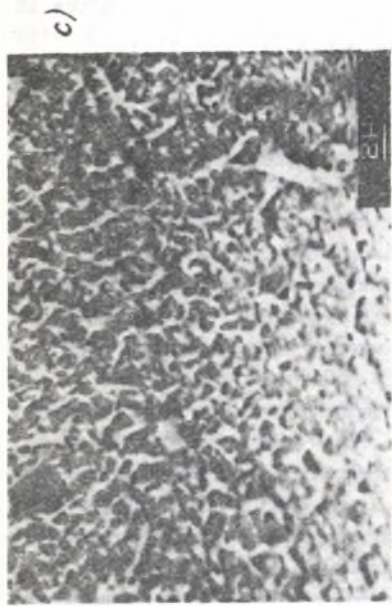
Rys. 14. Obraz powierzchni FPE z PE II/O20/FO (opis w tab. 11)
Fig. 14. Scanning electron micrograph of FPE of PE II/O20/FO (description in table 11)



Rys. 15. Obraz powierzchni FPE z PE II/O2O/FO nieaktywowanej po dekohezji złącza K1 (Opis w tab. 11)
Fig. 15. Scanning electron micrograph of untreated FPE of PE II/O2O/FO after cohesive failure of joint K1 (description in table 11)



Rys. 16. Obraz powierzchni FPE z PE II/020/FO aktywowanej z $E_j = 0,3 \text{ kJ/m}^2$ po dekohezji złącza K1 (opis w tab. 11)
Fig. 16. Scanning electron micrograph of treated FPE of PE II/020/FO with $E_j = 0,3 \text{ kJ/m}^2$ after cohesive failure of K1 joint (description in table 11)



Rys. 17. Obraz powierzchni FPE z PE II/O20/FO aktywowanej z $E_j = 1,2 \text{ kJ/m}^2$ po dekohezji złącza K1 (opis w tab. 11)

Fig. 17. Scanning electron micrograph of treated FPE of PE II/O20/FO with $E_j = 1,2 \text{ kJ/m}^2$ after cohesive failure of K1 joint (description in table 11)

Charakterystyka próbek FPE przedstawionych na rys. 13+17

Numer zdjęcia	Zawartość COR w PE II/O20/FO [%]	Wartość E_j [kJ/m ²]	v [m/s]
13a	0,2	0	-
13b	0,2	5,0	0,833
13c	0,2	20,0	0,333
13d	0,2	50,0	0,333
14a	0	0	-
14b	0	1,2	0,833
14c	0	20,0	0,333
14d	0	50,0	0,333
15a	0	0	-
15b	0	0	-
15c	0	0	-
15d	0	0	-
16a	0	0,3	0,833
16b	0	0,3	0,833
16c	0	0,3	0,833
16d	0	0,3	0,833
17a	0	1,2	0,833
17b	0	1,2	0,833
17c	0	1,2	0,833
17d	0	1,2	0,833

kąta θ_r , gdyż w większości przypadków szerokość pęknięć jest mniejsza niż $0,5 \mu\text{m}$ [66, 168, 256].

Porównując z sobą rys. 13a i b oraz rys. 14a i b nie widać śladów wyładowań niezupełnych. Śladów takich nie zauważono również na zdjęciach próbek o powiększeniu 30000-krotnym. Można zatem wnioskować, że ewentualne ślady wyładowań (jeżeli istnieją) mają wymiary mniejsze niż rozdzielczość obrazu na omawianych zdjęciach. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w wynikach wcześniejszych prac autora [302, 309] oraz w pracach [39, 120, 145], gdzie nie wykryto zmian nierówności powierzchni FPO pod wpływem aktywacji z E_j stosowaną w procesach przemysłowych. Natomiast na rys. 13c i d oraz na rys. 14c i d widać wyraźnie ślady aktywacji. Omawiane zdjęcia są tak zorientowane, że kierunek ich krótszej krawędzi pokrywa się z kierunkiem przesuwu folii podczas aktywacji.

Charakterystyczną cechą jest to, że ślady wyładowań są bardziej ostre i wyraźne na folii z PE nie zawierających COR (rys. 14c, d) niż na folii zawierającej ten środek (rys. 13c, d - ślady rozmyte). Wzrost wartości E_j wyraźnie zwiększa wymiary tych śladów, których szerokość dochodzi do $6 \mu\text{m}$, a maksymalna wysokość chropowatości szacowana na podstawie głębi ostrości stosowanego mikroskopu jest mniejsza niż $2 \mu\text{m}$. Zatem mogą one wpływać na procesy zwilżania powierzchni folii [66, 168, 256]. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że wartości E_j dla tych próbek przewyższają około 17-krotnie (rys. 14c) i około 42-krotnie (rys. 14d) wartości E_j stosowane w procesach aktywacji przemysłowej.

Zdjęcia rys. 15-17 przedstawiają zmiany charakteru dekohezji złącza K1 w zależności od wartości E_j . Na każdej grupie zdjęć (rys. 15, 16, 17) przedstawione są fragmenty tej samej próbki z różnymi powiększeniami. Przedstawiona na rys. 15 próbka nie była przed sklejeniem aktywowana. Z obrazu próbki wynika, że podczas jej dekohezji nie nastąpiły widoczne uszkodzenia matrycy PE. Nie widać również obszarów pokrytych równomiernie warstwą kleju. Można zatem przypuszczać, że na poziomie rozdzielczości analizowanego obrazu dekohezja próbki następowała na granicy faz: folia-klej. Ukierunkowanie struktury badanej powierzchni widoczne na rys. 15a, b, c jest zgodne z kierunkiem wytłaczania folii. Na rys. 16 przedstawiono powierzchnię próbek folii po dekohezji aktywowanych z wartością około $25\% E_{j\text{im}}$, dla których: $\sigma \approx 4 \text{ MPa}$. Ze zdjęć (rys. 16a, b, c, d) można wnioskować, że dekohezja złącza miała charakter mieszany, tzn., że w części obszaru próbki następowała dekohezja międzyfazowa na granicy folia-klej, a w pozostałych jej fragmentach dekohezja następowała w matrycy PE. Natomiast ze zdjęć próbki aktywowanej z wartością $E_{j\text{im}}$ (rys. 17a, b, c, d; $\sigma_{\text{im}} \approx 9 \text{ MPa}$) można wnioskować, że dekohezja złącza następuje głównie w matrycy PE. Potwierdzeniem tej obserwacji są m.in. wyniki badań mikroskopowych Lustigera i Corneliussena [153]. Dodatkowym argumentem za wynikami przedstawionej wyżej oceny jest to, że wytrzymałość kleju epoksydowego na rozrywanie (powyżej 30 MPa) jest ponad dwukrotnie większa niż wytrzymałość PE na rozrywanie (do 15 MPa).

Z obserwacji bezpośrednich i za pomocą mikroskopu optycznego (powiększenie do 100 razy) złączy K2 po ich dekohezji (próby: Y19+Y21) wynika, że po przekroczeniu wartości $E_j = 0,4 \text{ kJ/m}^2$ rozpoczyna się zróżnicowany charakter dekohezji tych złączy. W przeważającej części powierzchni próbek zachodzi nadal w przybliżeniu dekohezja międzyfazowa, natomiast w pozostałej części dekohezja przebiega w warstwie kleju, który jest materiałem o mniejszej wytrzymałości niż PE. Wraz ze wzrostem wartości E_j zwiększa się udział powierzchni, gdzie dekohezja przebiega w warstwie kleju i dla wartości E_j , przy której występuje maksymalna wartość adhezji, ten rodzaj dekohezji obejmuje prawie całą powierzchnię próbek. Stanowić to może wyjaśnienie przyczyn mniejszej wartości adhezji maksymalnej złączy K2 niż złączy K1 oraz nieco innego przebiegu wykresów modelu (10) dla tych złączy ($G \approx \text{const}$ dla $E_j > E_{j\text{im}}$, rys. 11).

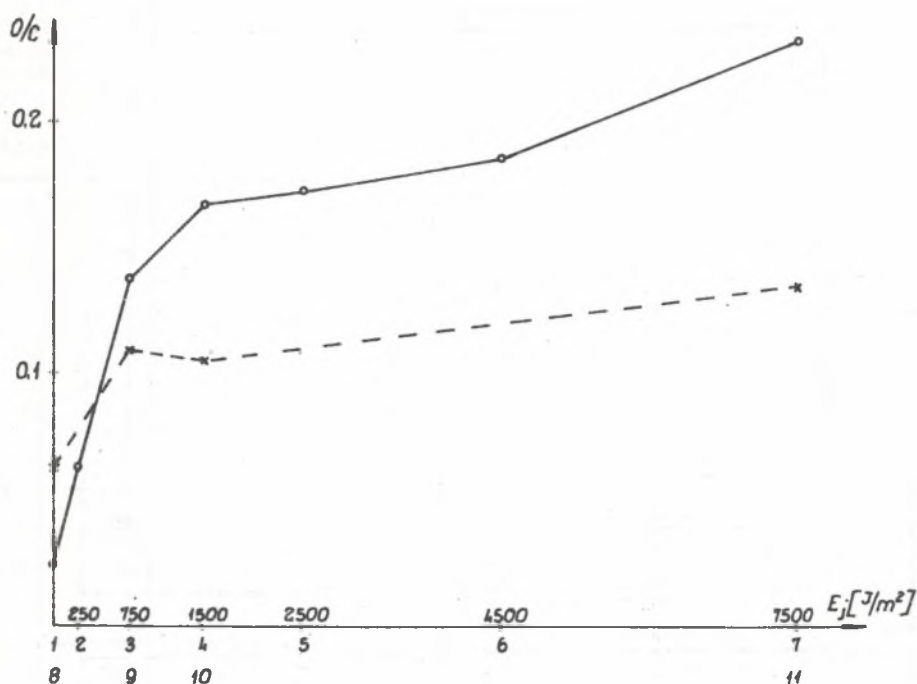
Przedstawione wnioski znajdują również uzasadnienie na gruncie teorii słabej warstwy granicznej [16].

5. OCENA UTLENIEŃIA WW FPE

Wyniki badań próbek folii z PE II/020/FO oraz z PE II/020/F125 przedstawiono w tablicach 12+14, a ich graficzną interpretację na rys. 18. Na rys. 19 przedstawiono widma C_{1s} i O_{1s} dla próbki nr 3 ($E_j = 0,75 \text{ kJ/m}^2$).

Głównym zadaniem badawczym było określenie zmian stopnia utlenienia WW FPE pod wpływem aktywacji oraz zbadanie, czy utlenianie zależy od COR. Zmiany te określano na podstawie stosunku liczby atomów tlenu do liczby atomów węgla w WW badanych próbek. Ze względu na duże wymiary tych próbek oraz to, że stopień utlenienia danej próbki ustala się na podstawie wartości sygnału skumulowanego z całej jej powierzchni, można uznać, że wyniki badań są reprezentatywne dla całej populacji.

W badaniach zmian jakościowych WW FPE wykorzystano efekt tzw. przesunięcia chemicznego (ang. chemical shift). Polega on na tym, że wartości BE dla atomów danego pierwiastka znajdujących się w różnych stanach elektronowych (w różnym otoczeniu, w różnych połączeniach z atomami innych pierwiastków) różnią się od wartości BE dla tych atomów znajdujących się w stanie podstawowym. Przyjmuje się ogólnie, że atom węgla w węglowodorze alifatycznym a także aromatycznym ma $BE = 285 \text{ eV}$ (położenie linii C_{1s}). W przypadku atomu węgla w łańcuchach: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (PE) przyjmowane jest: $BE = 284,6 \text{ eV}$ [285] lub $B = 285 \text{ eV}$ [179]. Dla atomu węgla zhybrydyzowanego w stanie sp^3 przyjmuje się odpowiednio wartości $BE: 286,5 \text{ eV}$ [109, 179] lub $287,2 \text{ eV}$ [78]. Dla atomu węgla zhybrydyzowanego w stanie sp^2 wartości te wynoszą: $288,0+288,4 \text{ eV}$ (w grupie karbonylowej) lub $289,5+290,0 \text{ eV}$ (w grupie karboksylowej) [109, 179].



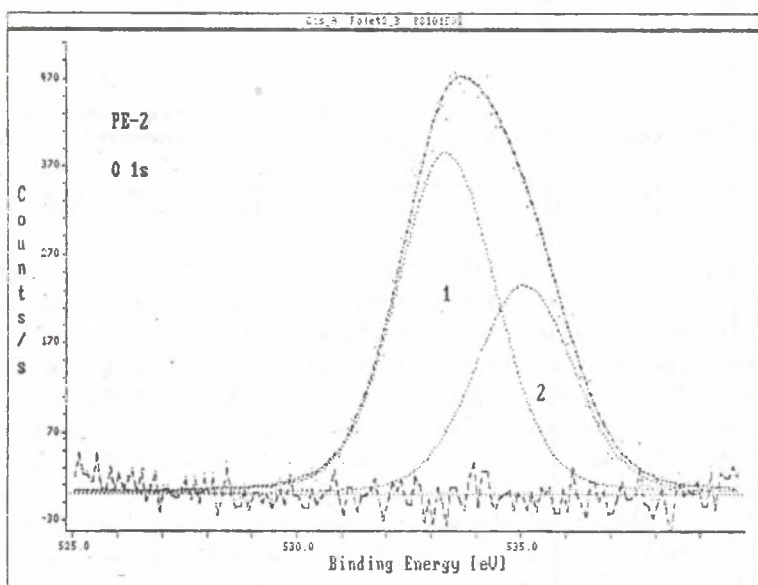
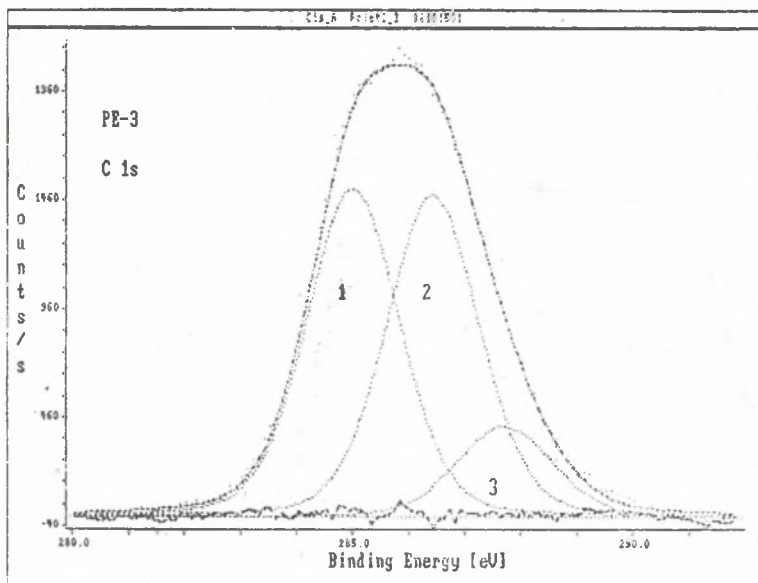
Rys. 18. Zależność stopnia utlenienia WW FPE podczas aktywacji od wartości E_j (linia ciągła - folia z PE II/O2O/FO, linia przerywana - folia z PE II/O2O/F125)

Fig. 18. Dependence of the oxidation state of WW FPE under treatment on E_j value (full line - PE/O2O/FO film, broken line - PE/O2O/F125 film)

Paśma C_{1s} z badanych próbek są asymetryczne po stronie wyższych wartości BE. Wskazuje to na złożoność tego paśma, tzn., jest świadectwem obecności kilku form atomów węgla w badanej WW FPE.

Uwzględniając dane literaturowe oraz opierając się na wynikach licznych prób wetępnych rozkładu paśm C_{1s} z badanych próbek, według różnych hipotez, ustalono, że jednym z najbardziej prawdopodobnych będzie rozkład paśm C_{1s} na trzy składowe piki z FWHM około 2 eV. Wartość ta w aspekcie parametrów technicznych spektrometru dobrze odpowiada danym literaturowym [43]. Założono również, że charakter wiązań i struktury chemiczne w WW obu typach badanych próbek pozostają stałe. Założenie to stanowi podstawę szukania rozkładów przy możliwie najmniejszej zmianie parametrów określających kształt i położenie pików.

W rozkładzie paśma C_{1s} na trzy składowe (tablice 12 i 13, rys. 19) pik o wartości BE = 285,0 eV (C_1) należy utożsamiać z atomem węgla głównie w grupach terminalnych o hybrydyzacji sp^3 . Następny pik o średniej wartości BE = 286,4 eV (C_2) reprezentuje atom węgla o hybrydyzacji sp^3 .



Rys. 19. Widma C_{1s} i O_{1s} dla próbki FPE z PE II/O20/FO aktywowanej z $E_j = 0,75 \text{ kJ/m}^2$

Fig. 19. C_{1s} and O_{1s} spectra for sample of treated FPE of PE II/O20/FO with $E_j = 0,75 \text{ kJ/m}^2$

Wyniki badań metodą ESCA próbek folii z PE II/020/FO

Numer próbki E_j [J/m ²]	Parametr	Energia wiązania [eV]					Stosunek atomowy O/C
		C _{1s}			O _{1s}		
		C ₁	C ₂	C ₃	O ₁	O ₂	
1 0	BE	285,0	286,3	287,4	532,8	534,7	0,024
	FWHM	1,90	1,90	2,00	2,60	2,60	
	N	328	467	37,2	11,4	8,8	
2 250	BE	285,0	286,5	287,4	533,1	534,9	0,063
	FWHM	1,95	1,95	2,00	2,60	2,60	
	N	280	281	55,6	20,5	18,6	
3 750	BE	285,0	286,4	287,7	533,3	535,1	0,139
	FWHM	1,95	1,95	2,00	2,60	2,60	
	N	264	258	75,1	51,6	31,6	
4 1500	BE	285,0	286,4	287,9	533,1	534,7	0,168
	FWHM	2,00	1,95	2,00	2,60	2,60	
	N	258	221	57,0	51,3	38,8	
5 2500	BE	285,0	286,4	287,8	533,0	534,8	0,171
	FWHM	2,05	1,90	2,20	2,60	2,60	
	N	298	218	61,2	51,6	47,2	
6 4500	BE	285,0	286,4	287,7	533,2	534,8	0,186
	FWHM	2,05	1,90	2,00	2,60	2,60	
	N	260	213	75,3	52,3	49,5	
7 7500	BE	285,0	286,4	287,8	533,2	534,8	0,233
	FWHM	2,00	1,90	2,00	2,60	2,60	
	N	249	226	73,8	70,7	57,1	

Wyniki badań metodą ESCA próbek folii z PE II/020/F125

Numer próbki E_j [J/m^2]	Para- metr	Energia wiązania [eV]					Stosunek atomowy O/C
		C_{1s}			O_{1s}		
		C_1	C_2	C_3	O_1	O_2	
8	BE	285,0	286,5	287,6	532,6	534,6	0,062
	FWHM	1,90	1,90	2,00	2,60	2,50	
	N	262	222	74,9	23,0	11,9	
9	BE	285,0	286,1	288,0	532,8	534,2	0,111
	FWHM	2,00	2,00	2,00	2,60	2,60	
	N	144	65,9	15,6	18,7	6,4	
10	BE	285,0	286,2	288,3	532,2	534,0	0,106
	FWHM	2,00	2,00	2,00	2,60	2,60	
	N	161	57,5	11,0	17,5	6,9	
11	BE	285,0	286,4	288,7	532,4	534,5	0,134
	FWHM	2,00	2,00	2,00	2,60	2,60	
	N	156	61,6	9,2	23,7	6,8	

w części alifatyczny a w części związany z tlenem. Można przypuszczać, że tlen ten występuje w grupach eterowych, estrowych lub epoksydowych. Trzeci pik o średniej wartości BE = 287,5 eV (C_3) reprezentuje atom węgla w hybrydyzacji sp^2 , a więc głównie w postaci grup karbonylowych i karboksylowych.

Pasmo O_{1s} rozkładano na dwa piki, ze zbliżonymi parametrami rozkładu o średnich wartościach BE odpowiednio 533,1 eV (O_1) i 534,8 eV (O_2). Ze względu na dużą liczbę możliwych ugrupowań zawierających tlen jednoznaczne przypisanie tych wartości określonym grupom funkcyjnym nie jest możliwe. Można jednak przyjąć, że atom tlenu, któremu odpowiada pik O_1 , występować będzie głównie w grupach o hybrydyzacji sp^2 (np. karbonylowych), a

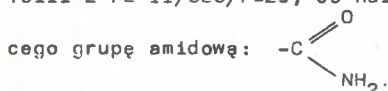
atom tlenu, któremu odpowiada pik O_2 , występować będzie w grupach hydroksylowych lub w połączeniach mostkowych.

Z wyników przedstawionych w tablicach 12 i 13 oraz z rys. 18 wynika, że wraz ze wzrostem wartości E_j następuje wzrost stosunku O/C w obu badanych typach FPE. W przypadku folii z PE II/O20/FO można wyróżnić trzy obszary tych zmian. Pierwszy ($0 \leq E_j \leq 1,2 \text{ kJ/m}^2$) charakteryzuje się relatywnie szybkim wzrostem stopnia utleniania WW. Drugi ($1,2 < E_j \leq 4,5 \text{ kJ/m}^2$) jest reprezentowany przez stosunkowo płaski odcinek krzywej na rys. 18. Oznacza to, że w obszarze tym nie zachodzą w sposób intensywny procesy utleniania WW. Nie oznacza to jednak zatrzymania się tych procesów, które nadal mogą się rozwijać w głębszych warstwach folii. Ze względu na małą głębokość badanej warstwy (ok. $1,5+2,0 \text{ nm}$), co wynika z metody ESCA, zmiany te nie są uwidocznione w uzyskanych widmach. W trzecim etapie ($E_j > 4,5 \text{ kJ/m}^2$) uwidaczniają się zmiany związane z głębokim utlenieniem WW, co objawia się szybszym wzrostem stosunku O/C.

Wyniki badań próbek folii z PE II/O20/F125 wskazują na podobny kierunek przebiegu procesu utleniania. Jednak wartości liczbowe stosunku O/C próbek tej folii aktywowanych z $E_j = 0,75, 1,5 \text{ i } 7,5 \text{ kJ/m}^2$ są mniejsze niż analogicznych próbek folii z PE II/O20/FO. Iloraz stosunków O/C dla obu folii w punktach o jednakowych wartościach E_j wynosi odpowiednio: 0,799; 0,631 i 0,597. Dla próbek nr 8 i nr 1 (folie nieaktywowane) stosunek ten wynosi 2,583. Świadczy to o tym, że folia z PE zawierającego COR jest mniej podatna na utleniające działanie wyładowań niezupełnych.

Udział poszczególnych form węgla: C_1, C_2 i C_3 przedstawiony w tablicy 14 w WW zmienia się wraz ze wzrostem wartości E_j i dla obu typów folii jest różny. Wspólną cechą zmian jest to, że w pierwszej fazie aktywacji ($0 \leq E \leq 2,5 \text{ kJ/m}^2$) szybko wzrasta udział formy C_1 , a maleje udział formy C_2 . Następnie (dla $E_j > 2,5 \text{ kJ/m}^2$) sytuacja ulega zmianie: powolnemu zmniejszeniu się udziału formy C_1 towarzyszy powolny wzrost udziału formy C_2 . Udział formy C_3 nie przekracza 14%, a jej zmiany wraz z aktywacją przebiegają w obu typach folii w przeciwnych kierunkach.

Nie stwierdzono obecności azotu w próbkach folii z PE II/O20/FO poddawanych aktywacji z różnymi wartościami E_j . Stanowi to podstawę do wniosku, że wyładowania niezupełne nie powodują powstawania w WW aktywowanej FPE związków zawierających azot. Stwierdzono natomiast obecność azotu w WW folii z PE II/O20/F125, co należy wiązać z obecnością w WW COR zawierają-



Wyniki przedstawione w tablicach 12+14 są spójne, tzn., nie ma istotnych rozbieżności między wartościami BE oraz FWHM. Świadczy to o tym, że założenia przyjęte w procesie identyfikacji produktów utleniania są słuszne. Oczywiście jest, że ze względu na przyjętą metodę badań wyniki te należy traktować jako jedną z możliwych hipotez opisujących stan utlenie-

Tablica 14

Procentowy udział różnych form węgla (C_1 , C_2 , C_3)
w próbkach folii z PE II/O20/FO i z PE II/O20/F125

Numer próbki E_j [J/m ²]	II/O20/FO			II/O20/F125		
	C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
1 (8) 0	39,4	56,1	4,5	46,9	39,7	13,4
2 250	45,4	45,6	9,0	-	-	-
3 (9) 750	44,2	43,2	12,6	63,9	29,2	6,9
4 (10) 1500	48,1	41,2	10,7	70,2	25,1	4,7
5 2500	51,6	37,8	10,6	-	-	-
6 4500	47,4	38,8	13,8	-	-	-
7 (11) 7500	45,4	41,2	13,4	68,8	27,2	4,0

nia WW. Jednak na podstawie dotychczasowej wiedzy i wyników omawianych badań należy sądzić, że hipoteza ta odpowiada dobrze stanowi rzeczywistemu. Przeprowadzone badania wykazały pełną przydatność metody ESCA do oceny stopnia utlenienia aktywowanych WW FPE. Uzyskane wyniki charakteryzują procesy utleniania pod względem ilościowym oraz umożliwiają wstępne rozpoznanie produktów utleniania.

PODSUMOWANIE

Celem rozprawy było określenie współzależności między energią wyłączeń niezupełnych zachodzących podczas procesu aktywacji FPE a parametrami termodynamicznymi WW FPE oraz między adhezją FPE do klejów i farb a parametrami technologicznymi procesu aktywacji i czynnikami materiałowymi aktywowanej FPE. Wartości kątów zwilżania FPE wodą i diiodometanem określano metodą bezpośredniego pomiaru za pomocą mikroskopu poziomego. Wyniki tych pomiarów stanowiły podstawę do obliczania wartości γ_s , γ_s^d i γ_s^p metodą Owens i Wendta. Jako wartość adhezji przyjmowano naprężenie rozrywające podczas dekohezji złącza adhezyjnego zawierającego badaną folię. Metodą mikroskopii skaningowej dokonano oceny zmian wybranych fragmentów struktury geometrycznej WW FPE zachodzących pod wpływem aktywacji oraz charakteru dekohezji złączy adhezyjnych. Za pomocą spektrometru promieniowania beta (metodą ESCA) badano wpływ procesu aktywacji na utlenianie WW FPE. Wnioski szczegółowe wynikające z analizy aktualnego stanu literatury oraz z przeprowadzonych badań przedstawiono w kolejnych rozdziałach rozprawy.

Wyniki badań oraz wnioski szczegółowe są podstawą do sformułowania następujących wniosków o charakterze ogólniejszym:

1. Istnieje zgodność charakteru zmian niektórych parametrów termodynamicznych (Θ_1 ; γ_s ; γ_s^p) i stopnia utleniania (O/C) WW FPE w zależności od zmian wartości E_j podczas aktywacji. Parametry te są monotonicznymi funkcjami wartości E_j (rosnącymi w przypadku: γ_s , γ_s^p i O/C a malejącą w przypadku Θ_1). Mogą być one z dobrym przybliżeniem opisane za pomocą dwumianów kwadratowych, w których zmienną niezależną stanowi E_j . Natomiast brak jest tej zgodności w przypadku Θ_2 i γ_s^d .

2. Zmiany: Θ_1 , γ_s i O/C zachodzące podczas aktywacji nie mogą być jedyną podstawą oceny wartości adhezji złączy z aktywowaną FPE. Podobieństwo między zmianami tych parametrów a adhezją zachodzi w przedziale: $0 \leq E_j \leq E_{j\text{im}}$, natomiast dla $E_j > E_{j\text{im}}$ podobieństwo to już nie występuje. Wynika to ze zmiany charakteru dekohezji złączy adhezyjnych. Dekohezja ta w pierwszej fazie wzrostu E_j zachodzi głównie na granicy folii i kleju (dekohezja międzyfazowa), a następnie zmienia się w dekohezję zachodzącą w warstwie słabszego materiału.

3. Warunkiem minimalizacji zużycia energii w procesie aktywacji FPE przy jednoczesnym osiągnięciu odpowiedniej adhezji jest:

- właściwy, ze względu na prędkość przesuwu folii podczas aktywacji, dobór szerokości EWN;

- utrzymywanie minimalnego, ze względu na warunki procesu wytłaczania FPE, udziału COR w PE przeznaczonym do wytwarzania folii;
- prowadzenie procesu aktywacji bezpośrednio po wyłoczeniu folii, co jest równoznaczne z usytuowaniem aktywatora w linii wytłaczarkowej.

Porównanie wyników uzyskanych w niniejszej rozprawie z jej tezą i celem stanowi podstawę wniosku, że teza rozprawy została zweryfikowana, a cel jej został osiągnięty. Wykazano bowiem w sposób ilościowy niekorzystny wpływ powszechnie stosowanego środka poślizgowego (amidu kwasu oleinowego) na adhezję FPE. Zaobserwowano również, że przeciwutleniacz (ester octadecylowy kwasu propionowego) i środek antyblokujący (polistyren sieciowany) nie zmniejszają adhezji FPE. Opracowano modele analityczne przedstawiające zależność adhezji FPE (do klejów epoksydowego i poliuretanowego) od energii wyładowań niezupełnych (wartości E_j). Wskazano na niekorzystny wpływ zwiększania prędkości przesusu FPE podczas aktywacji oraz na konieczność właściwego doboru szerokości EWN aktywatora. Na podstawie wyników oceny zmian wybranych elementów struktury geometrycznej WW FPE zachodzących podczas aktywacji przemysłowej sformułowano pogląd, że zmiany te nie wpływają w sposób istotny na przebiegi procesów zwilżenia i adhezji.

Rozprawa niniejsza nie wyczerpuje wszystkich problemów związanych z aktywacją FPE. Problemy te mają charakter interdyscyplinarny i obejmują takie dziedziny wiedzy, jak: fizykochemia polimerów, przetwórstwo tworzyw sztucznych, inżynieria materiałowa, elektrotechnika, fizyka wyładowań niezupełnych oraz matematyka. Zatem ich wyjaśnienie byłoby zadaniem przekraczającym możliwości tego rodzaju pracy. Jednak wobec wielu jeszcze nie rozwiązanych problemów, rozprawa ta może stanowić skromny wkład do uzupełnienia oraz wyjaśnienia wpływu niektórych czynników technologicznych i materiałowych na adhezyjne właściwości WW FPE modyfikowanej metodą wyładowań niezupełnych. Wnioski i spostrzeżenia zawarte w rozprawie mogą wskazywać niektóre kierunki dalszych badań i prac technologicznych. Interesujące ze względów poznawczych byłoby zbadanie przyczyn zmniejszania się wartości G_{im} złączy z FPE zawierającej COR, jakie obserwuje się wraz ze zwiększeniem prędkości przesuwu folii podczas aktywacji. Natomiast istotne ze względów użytkowych byłoby opracowanie technologii wytwarzania tak zmodyfikowanej FPE, aby charakteryzowała się ona dobrą adhezją do klejów i farb drukarskich bez potrzeby jej aktywacji.

Niektóre z przedstawionych wniosków i obserwacji mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie w technologii procesów aktywacji FPE i w konstrukcji aktywatorów. Należą do nich głównie problemy optymalnego doboru mocy wyładowań niezupełnych w zależności od rodzaju złączy adhezyjnych, co jest równoznaczne z oszczędnością energii w procesie aktywacji. Metodyka badań może być również wykorzystana do badań wytrzymałości i technologii wytwarzania złączy adhezyjnych wykonywanych z innych folii polimerowych i z innych klejów. Uogólnione mogą być również wyniki obserwacji migracji COR

do WW FPE i zmniejszenia przez to wytrzymałości złączy adhezyjnych na inne środki poślizgowe (np. na amid kwasu erukowego).

Wyniki niniejszej pracy mogą być również wykorzystywane podczas doboru parametrów produkcyjnego procesu aktywacji folii polimerowej. Jednak ze względu na interdyscyplinarny charakter zjawisk związanych z adhezją oraz mnogość różnych technologii klejenia, laminowania i drukowania podczas tego doboru należy zawsze uwzględniać specyficzne właściwości aktywowanej folii oraz technologię wytwarzania i wymagania, jakie muszą spełniać dane złącza adhezyjne.

LITERATURA

- [1] Adams R.D., Wake W.C.: Structural adhesive joints in engineering. Elsevier, London 1984.
- [2] Adamson A.W.: Chemia fizyczna powierzchni. PWN, Warszawa 1963.
- [3] Agbezuge L., Wieloch F.: J. Appl. Polym. Sci., 27, 1982, s. 271.
- [4] Allain C. i in.: J. Colloid Interface Sci., 107, nr 1, 1985, s. 5.
- [5] Allan A.J.G.: J. Colloid Sci., 14, 1959, s. 206.
- [6] Amouroux J. i in.: J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 19, 1982, s. 1373.
- [7] Anand M. i in.: Polymer, 22, 1981, s. 361.
- [8] Auerbach R.: Kolloid-Ztschr., 113, H. 2, 1949, s. 97.
- [9] Bacquet G. i in.: IEEE Trans. Electr. Insul. EI-13, nr 3, 1978, s. 157.
- [10] Barbarisi M.J.: Nature, 215, nr 22, 1967, s. 383.
- [11] Baszkin A. i in.: J. Colloid Interface Sci., 59, nr 3, 1977, s. 516.
- [12] Baszkin B., Ter-Minassian-Saraga L.: Polymer, 19, Sept. 1978, s. 1083.
- [13] Berlin A.A., Basin V.E.: Osnovy adgezii polimerov. Chimija, Moskwa 1969.
- [14] Berlin A.A., Basin V.E.: Osnovy adgezii polimerov. Chimija, Moskwa 1974.
- [15] Beteup B.O.: Intern. J. Adhes. Adhesives, July, 1981, s. 233.
- [16] Bikerman J.J.: Science of adhesive joints. In: Adhesion and cohesion. Ed. Weiss P. Elsevier, Amsterdam 1962, s. 36.
- [17] Blais P. i in.: J. Colloid Interface Sci., 47, nr 3, 1974, s. 636.
- [18] Blecha J. i in. Vplyv nízkotepelnej plazmy na povrchove charakteristiky vybraných polymérnych materialov. Bratislava Polygr. Acad., 1986, s. 458.
- [19] Blythe A.R. i in.: Polymer, 19, 1978, s. 1273.
- [20] Bretschneider H., Seidel B.: Textiltechnik, 37, nr 7, 1987, s. 377.
- [21] Brevis D.M., Briggs D.: Polymer, 22, Jan., 1981, s. 7.
- [22] Brevis D.M.: Prog. Rubb. Plast. Technol., 1, nr 4, 1985, s. 1.
- [23] Brevis D.M., Briggs D.: An overview. In: Industrial adhesion problems. Ed. Brevis D.M., Briggs D., Wiley, New York, 1985, s. 1.
- [24] Briggs D.: Surface treatment for polyolefins. In: Surface analysis pretreatment of plastics and metals. Ed. Brevis D.M. Elsevier, London, 1982, s. 199.
- [25] Briggs D. i in.: J. Mater. Sci. 11, 1976, s. 1270.
- [26] Briggs D. i in.: J. Mater. Sci. 14, 1979, s. 1344.
- [27] Briggs D., Kendall C.R.: Polymer, 20, 1979, s. 1053.
- [28] Briggs D. i in.: Polymer, 21, Aug. 1980, s. 895.
- [29] Briggs D., Kendall C.R.: Intern. J. Adhes. Adhesives, Jan. 1982, s. 13.
- [30] Briggs D.: Surface Interface Anal. 5, nr 3, 1983, s. 113.
- [31] Briggs D. i in.: Polymer, 24, 1983, s. 47.

- [32] *ibid* 23, s. 15. Briggs D.: Analytical techniques for investigating adhesion problems.
- [33] *ibid* 24, s. 73. Briggs D.: Chemical analysis of polymer surfaces.
- [34] Briggs B., Wootton A.B.: *Surface Interface Anal.* 4, nr 3, 1982, s. 109.
- [35] Briggs B.: *Surface and Interface Anal.* 4, nr 4, 1982, s. 151.
- [36] Briggs D. i in.: *J. Mater. Sci.* 12, 1977, s. 429.
- [37] Čada O., Spasova J.: *Adhäsion*, H. 12, 1978, s. 392 i *Adhäsion*, H. 1, 1979, s. 18.
- [38] Carev P.K., Lipatov Ju.S.: *Opređenje toľčiny poverchnostnogo natježenija polimerov*. V: *Struktura i svojstva poverchnostnyh sloev polimerov*. Nauk. Dumka, Kiev. 1972, s. 14.
- [39] Carley J.F., Kitze P.T.: *Polym. Eng.* 18, nr 4, 1978, s. 326.
- [40] Carley J.F., Kitze P.T.: Corona discharge treatment of polymeric films. In: 37 th Soc. Plastic Eng. Ann. Tech. Conf. New Orleans May 1979 s.728.
- [41] Chapman B.: *Glow discharge processes*. Wiley, New York 1980.
- [42] Chew A. i in.: *Colloid Interface Sci.* 110, nr 1, 1986, s. 88.
- [43] Clark D.T., Dilks A.: Plasma modification of polymers studied by means of ESCA. In: *Characterization of metal and polymer surfaces*. Ed. Lee L.H. New York Academic, 1977, s. 101.
- [44] Cobkallo E.S. i in.: *Plast. Massy*, nr 9, 1988, s. 18.
- [45] Connell L.D.: *Kunststoffe*, 76, nr 8, 1986, s. 671.
- [46] Coucoulae L.M., Dave R.A.: *J. Colloid Interface Sci.* 103, nr 1, 1985, s. 230.
- [47] Courval G.J. i in.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett*, Ed. 14, 1976, s. 231.
- [48] Cramm R.H., Bibee D.V.: *Tappi*, 65, nr 8, 1982, s. 75.
- [49] Dahlquist C.A.: *Interdiscipl. Sci. Rev.* 2, nr 2, 1977, s. 140.
- [50] Dalinkevič A.A. i in.: *Plast. Massy*, nr 12, 1986, s. 13.
- [51] Damme H.S. van i in.: *Surface mobility and structural transitions of poly (n-alkyl methacrylates) probed by dynamic contact angle measurement*. In: *Polymer surface dynamics*. Ed. Andrade J.D. New York Plenum 1988, s. 89.
- [52] Dahn J.R.: *J. Colloid Interface Sci.* 32, nr 2, 1970, s. 302.
- [53] Dahn J.R.: *J. Colloid Interface Sci.* 32, nr 2, 1970, s. 321.
- [54] Derjagin B.V. i in.: *Adgezija tverdyh tel.* Nauka, Moskva 1977.
- [55] Derjagin B.V., Toporov Yu.P.: *Role of the molecular and the electrostatic forces in the adhesion of polymers*. In: *Physicochemical aspects of polymer surfaces*. Ed. Mittal K.L. vol. 2 New York Plenum 1983.
- [56] Dodge F.T.: *J. Colloid Interface Sci.* 121, nr 1, 1988, s. 154.
- [57] Dominik M.: *Kunststoffe*, 77, nr 3, 1987, s. 318.
- [58] Dorn L., Bischoff R.: *Einfluss unterschiedlicher Klebflächenvorbehandlungungsverfahren auf die Oberflächenbeschaffenheit von Polypropylen*. *Materiały Konferencji "Theoretische und praktische Aspekte der Adhäsion zwischen Kondensierten Phasen"*, Mühlhausen, 13+16.10.1987, s. 261.
- [59] Dorn L., Bischoff R.: *Adhesion*, nr 3, 1987, s. 30.
- [60] Draper N.R., Smith M.: *Analiza regresji stosowanej* PWN, Warszawa 1973.
- [61] Driedger O. i in.: *Kolloid-Ztschr. u. Ztschr. Polym.* 201, H. 1, 1965, s. 52.
- [62] Driedger O. i in.: *Kolloid-Ztschr. u. Ztschr. Polym.* 204, H. 1/2, 1965, s. 101.

- [63] Druschke W.: Adhäsion, H. 5, 1987, s. 29 i H. 6, 1987, s. 26.
- [64] Dyckerhoff G.S., Sell P.J.: Angew. Makromolekul. Chemie, 21, nr 312, 1972, s. 169.
- [65] Ehrlich R.: J. Colloid Interface Sci. 28, nr 1, 1968, s. 5.
- [66] Eick J.D. i in.: J. Colloid Interface Sci. 53, nr 2, 1975, s. 235.
- [67] Farnarier C. i in.: J. Colloid Interface Sci. 99, nr 1, 1984, s. 164.
- [68] Feichtmayr F. i in.: Kunststoffe, 64, nr 8, 1974, s. 405.
- [69] Fowkes F.M.: Ind. Eng. Chem. 56, nr 12, 1964, s. 40.
- [70] Fowkes F.M.: Adhesion, 4, 1972, s. 155.
- [71] Fowkes F.M. i in.: J. Colloid Interface Sci. 78, nr 1, 1980, s. 200.
- [72] Fox H.W., Zisman W.A.: J. Colloid Sci. 7, nr 2, 1952, s. 109.
- [73] Fox H.W., Zisman W.A.: J. Colloid Sci. 7, nr 4, 1952, s. 428.
- [74] Fredholm B., Westfelt L.: Svensk Papperstidning, nr 7, 1979, s. 202.
- [75] Friedrich J. i in.: Acta Polym. 37, nr 11/12, 1986, s. 687.
- [76] Garbassi F., Occhiello E.: J. Mater. Sci. 22, 1987, s. 207.
- [77] Gaydos J., Neumann A.W.: J. Colloid Interface Sci. 20, nr 1, 1987, s. 76.
- [78] Gelius U. i in.: Phys. Scr. R.S.S.S., 2, nr 1-2, 1970, s. 70.
- [79] Gidwani R.N.: Amer. Lab. Nov. 1983, s. 81.
- [80] Gillessen G.: Coating, nr 7, 1987, s. 234.
- [81] Glover J.H.: Slip migration in extrusion coating of LDPE. In: Tappi Proc. 1987 Polymers, Laminations a. Coatings Conf. Westin St. Francis, San Francisco Sept. 9-11, Bk. 1 Atlanta Tappi 1987, s. 231.
- [82] Good R.J., Elbing E.: Ind. Eng. Chem. 62, nr 3, 1970, s. 54.
- [83] Good R.J.: J. Adhes. 4, 1972, s. 133.
- [84] Good R.J.: The role of interfacial processes in adhesion. In: Polymer science a, technology. 9A: Adhesion science a, technology New York Plenum 1975, s. 107.
- [85] Good R.J.: J. Colloid Interface Sci. 59, nr 3, 1977, s. 398.
- [86] Goring D.A.I., Suranyi G.: Improved bonding of cellulose and other polymers by surface treatment with a gas. In: 55 th Meeting of TSCPPA, Montreal 1969, s. 1.
- [87] Grasserbauer M. i in.: Angevendte Oberflachenanalyse. Springer, Berlin 1986.
- [88] Gregory B.H. i in.: Adhesion improvement by ozone treatment. In: Pap. Synthet. Conf. Tappi Proc. 1982, s. 167.
- [89] Greń J.: Statystyka matematyczna. Modele i zadania. PWN, Warszawa 1982.
- [90] Gutowski W.: Intern. J. Adhes. Adhesives, 7, nr 4, 1987, s. 189.
- [91] Hall R. i in.: J. Appl. Polym. Sci. 16, 1972, s. 1465.
- [92] Hansen R.H., Schonhorn H.: J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Letters, 4, nr 3, 1966, s. 203.
- [93] Hansen W.: Printability of plastic films. In: Advances in printing science a, technology. Proc. 14 th Intern. Conf. Print. Research Inst., Marbelle Spain, June 1977, Ed. Banks W.H. Pentech, London 1979 s. 288.
- [94] Hansmann J.: Adhesion, nr 5, 1979, s. 136.
- [95] Hansmann J.: Pap. Kunststoff - Verarb. nr 4, 1981, s. 52.

- [96] Helbig T., Stępniewski K.: Poligr. nr 5, 1988, s. 108, nr 6, 1988, s. 134.
- [97] Hellwig Z.: Elementy rachunku prawdopodobieństwa i statystyki matematycznej. PWN, Warszawa 1978.
- [98] Helmen T.: Farbe u. Lack, nr 5, 1985, s. 404.
- [99] Hertrampf J.: Adhesion, H. 1/2, 1988, s. 12.
- [100] Herzberg W.J. i in.: J. Colloid Interface Sci. 33, nr 1, 1970, s. 164.
- [101] Herzog W.: Farbe u. Lack, nr 2, 1984, s. 102.
- [102] Holland J.R., Bell A.T.: Techniques and applications of plasma chemistry. Wiley, New York, 1974.
- [103] Honkanen A. i in.: Tappi, 61, nr 11, 1978, s. 93.
- [104] Huh C., Reed R.L.: J. Colloid Interface Sci. 91, nr 2, 1983, s. 472.
- [105] Huntsberger J.R.: The mechanisms of adhesion. In: Treatise on adhesion and adhesives. Patrick R.L. Vol. 1 Dekker, New York 1967 s. 119.
- [106] Huntsberger J.R.: J. Adhes. 7, 1976, s. 289.
- [107] Huntsberger J.R.: Adhes. Age, Dec. 1978, s. 23.
- [108] Huntsberger J.R.: J. Adhes. 12, 1981, s. 3.
- [109] Inagaki N., Suzuki K.: J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem. 25, 1987, s. 1633.
- [110] Jacobasch H.J., Freitag K.H.: Acta Polym. 30, H. 8, 1979, s. 453.
- [111] Jacobsson R.: Thin Solid Films, 34, 1976, s. 191.
- [112] Jakucewicz S. i in.: Metodyka oceny i badań przyczepności farby drukarskiej do folii z polietylenu w zależności od stopnia jego obróbki powierzchniowej metodą wyładowań koronowych. Inst. Poligr. Politech. Warsz., Warszawa 1987 (na zlec. OBRMIUCH "Metalchem").
- [113] Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: Polimery, nr 7, 1987, s. 269.
- [114] Jańczuk B.: Polimery, nr 1, 1989, s. 13.
- [115] Jańczuk B.: i in.: J. Colloid Interface Sci., 127, nr 1, 1989, s. 59.
- [116] Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: J. Colloid Interface Sci., 127, nr 1, 1989, s. 189.
- [117] Joanny J.F.: J. Chimie Physique, 84, nr 2, 1987, s. 197.
- [118] ibid 40 s. 724 Jones C.B.: Surface activation of plastic film with corona discharge.
- [119] Kaeinoe S.: Plast. Technol. Febr. 1986, s. 85.
- [120] Kadash M.M.: Plast. Eng. Dec. 1985, s. 45.
- [121] Kaelble D.H.: J. Adhes. 2, 1970, s. 50.
- [122] Kaelble D.H.: Adhes. 2, 1970, s. 66.
- [123] Kaelble D.H., Cirlin E.H.: J. Polym. Sci.: Pt. A-2, 9, 1971, s. 363.
- [124] Kaelble D.H.: Physical Chemistry of Adhesion. New York Wiley 1971.
- [125] Kalver K.: Adhesion technology. Materiały INFO 858E firmy Kalvar, 1986.
- [126] Kammer H.W.: Acta Polym. 34, H. 2, 1983, s. 112.
- [127] Kamusewitz H., Possart W.: Intern. J. Adhes. Adhesives, 5, nr 4, 1985, s. 211.
- [128] Katona T.R., Batterman S.C.: Intern. J. Adhes. Adhesives, 3, nr 2, 1983, s. 85.
- [129] Kim C.Y. i in.: J. Polym. Sci. Pt. C, nr 30, 1970, s. 533.
- [130] Kim C.Y., Goring D.A.I.: J. Appl. Polym. Sci. 15, 1971, s. 1357.

- [131] Kim C.Y. i in.: J. Appl. Polym. Sci. 15, 1971, s. 1365.
- [132] Kinloch A.J.: J. Mater. Sci. 15, 1980, s. 2141.
- [133] Kinloch A.J.: J. Mater. Sci. 17, 1982, s. 617.
- [134] Kirjuškin S.G. i in.: Plast. Massy, nr 8, 1984, s. 14.
- [135] Kitze P.T., Carley J.F.: Pev. Gen. Caoutch. Plast. 52, nr 6, 1975, s. 463.
- [136] Klein H.: Coating, nr 12, 1986, s. 430.
- [137] Kochmann J.: Plaste u. Kautsch. nr 6, 1978, s. 337.
- [138] Korušenkov A.S. i in.: Chim. Neft. Mašinost. nr 3, 1986, s. 36.
- [139] Krevelen D.W. van: Properties of polymers. Elsevier, Amsterdam 1976.
- [140] Krüger R., Potente H.: J. Adhes. 11, 1980, s. 113.
- [141] Kwei T.K., i in.: J. Colloid Interface Sci. 28, nr 3/4, 1968, s. 543.
- [142] L'äuppi V.: Coating, nr 7, 1984, s. 188.
- [143] ibid 51, s. 45. Lavielle L.: Orientation phenomene at polymer - water interfaces.
- [144] Leach S.C. i in.: J. Colloid Interface Sci. 92, nr 2, 1983, s. 489.
- [145] Leclercq B. i in.: Polymer, 18, 1977, s. 675.
- [146] ibid 81, s. 273. Lekan S.F.: The effect of corona treatment on the adhesion of electron beam/ultraviolet curable coatings and adhesives.
- [147] Levine M. i in.: J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Lett. 2, nr 9, 1964, s. 915.
- [148] Liebel G., Bischoff R.: Kunststoffe, 77, nr 4, 1987, s. 373.
- [149] Linden R. van der: Kunststoffe, 69, nr 2, 1979, s. 71.
- [150] Linden R. van der: Polym. Sci. Technol. 12B, 1980, s. 563.
- [151] Lipatov Ju.S. i in.: Spravočnik po chimii polimerov. Nauka. Dumka, Kiev, 1971, s. 382.
- [152] Lomas H.: J. Colloid Interface Sci. 33, nr 4, 1970, s. 548.
- [153] Lustiger A., Corneliussen R.D.: J. Mat. Sci. 22, 1987, s. 2470.
- [154] Markgraf D.A.: Tappi J. 68, nr 2, 1985, s. 74.
- [155] ibid 81, s. 333, Markgraf D.A.: Treatment required for printing with water-based inks.
- [156] Martindale M.E.: Pap. Film Foil Conv. 57, nr 3, 1983, s. 70.
- [157] Massignon D.: J. Chimie Physique, 84, nr 2, 1987, s. 135.
- [158] Materiały firmy Pillar Corp. Electrostatic treatment of films - what's the answer? 1981, s. 181.
- [159] Maynard P.W.: Pap. Film Foil Conv. Jan. 1979, s. 86.
- [160] Mayoux C. i in.: Interaction of corona with dielectric material until damage. IEEE Trans. Electr. Insul. EI-17, nr 2, 1982, s. 156.
- [161] Milker R.: Coating, nr 11, 1985, s. 294.
- [162] ibid 84 s. 129, Mittal K.L.: Surface chemical criteria for maximum adhesion and their verification against the experimentally measured adhesive strength values.
- [163] Mittal K.L.: Treatise on clean surface technology, New York Plenum, 1987.
- [164] Myško V.I. i in.: Plast, Massy, nr 11, 1986, s. 41.
- [165] Neogi P., Miller C.A.: J. Colloid Interface Sci. 92, nr 2, 1983, s. 338.

- [166] Neumann A.W.: Ztschr. Physikal. Chemie, 41, H. 5/6, 1964, s. 339.
- [167] Neumann A.W., Tanner W.: Colloid Interface Sci. 34, nr 1, 1970, s. 1.
- [168] Neumann A.W., Good R.J.: J. Colloid Interface Sci. 38, nr 2, 1972, s. 341.
- [169] Neumann A.W. i in.: J. Colloid Interface Sci. 49, nr 2, 1974, s. 291.
- [170] Nowak M.T.: High solids water-based inks and coatings. Amer. Ink Maker, 62, nr 10, 1984, s. 54.
- [171] ibid 55 s. 793. Ohmichi T. i in.: Chemical characterization of surface - activated polymer films.
- [172] Ojdran R.A., Ebber A.V.: Trudy Tallinskogo Politech. Inst. nr 471, 1979, s. 53.
- [173] Opad J.: Pap. Film Foil Conv. 60, nr 3, 1986, s. 60.
- [174] Owens D.K., Wendt P.C.: J. Appl. Polym. Sci. 13, 1969, s. 1741.
- [175] Owens D.K.: J. Appl. Polym. Sci. 19, 1975, s. 265.
- [176] Parvatikar K.C.: J. Colloid Interface Sci. 23, 1967, s. 274.
- [177] Patton T.C.: Tappi, 53, nr 3, 1970, s. 421.
- [178] Pawłowski Z.: Statystyka matematyczna, PWN, Warszawa 1976.
- [179] Peeling J., Clark D.T.: J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 21, 1983, s. 2047.
- [180] Peeling J. i in.: J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 22, 1984, s. 419.
- [181] Perrone L.: Plast. Eng. May, 1980, s. 51.
- [182] Petke F.D., Ray B.P.: J. Colloid Interface Sci. 31, nr 2, 1969, s. 216.
- [183] Pewca W.: Obliczenia transformatora TWCZ 12/16 do aktywatora folii 2 kW/16 kV. Oprac. nr 8/85. Inst. Energetyki, Łódź 1985, (nie publ.).
- [184] Pewca W., Koczyski P.: Analiza pracy transformatorów TWCZa 12/16 i TWCZf 12/16 w układach zasilania ze składowa stałą napięcia. Oprac. nr 49/86 Inst. Energetyki, Łódź 1986, (nie publ.).
- [185] Pewca W. i in.: Badania aktywatora i transformatorów TWCZf 12/168 i TWCZa 12/168. Oprac. 40/87. Inst. Energetyki, Łódź, (nie publ.).
- [186] Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1981.
- [187] Pijroja E.K. i in.: Plast. Massy, nr 3, 1974, s. 35.
- [188] Pijroja E.K.: Plast. Massy, nr 1, 1988, s. 61.
- [189] Pirmasens N.K.: Adhäsion, H. 11, 1983, s. 11.
- [190] Pocius A.V.: Fundamentals of structural adhesive bonding. In: Structural adhesives. Chemistry and technology. Ed. Hartshorn S.R. New York, Plenum, 1986, s. 23.
- [191] Podhajny R.M.: Pap. Film Foil Conv. July, 1988, s. 50.
- [192] Podvolockaja M.D. i in.: Plast. Massy, nr 7, 1984, s. 22.
- [193] PoležaeV V.V. i in.: Plast. Massy, nr 5, 1977, s. 30.
- [194] Foneau Y., Vannimenn J.: J. Colloid Interface Sci. 104, nr 2, 1985, s. 477.
- [195] Ponter A.B., Yekta-Fard M.: J. Colloid Interface Sci. 101, nr 1, 1984, s. 282.
- [196] Potente H., Krüger R.: Adhäsion, nr 12, 1979, s. 381.
- [197] Prinz E.: Coating, nr 5, 1979, s. 116.
- [198] Prinz E.: Pap. Kunststoff-Verarb. nr 9, 1978, s. 24.

- [199] Prinz E.: Pap. Kunststoff-Verarb. nr 8, 1978, s. 22.
- [200] Prinz E., Kahrs P.: Pap. Kunststoff-Verarb. nr 4, 1981, s. 16.
- [201] Prinz E., Meyer K.H.: Pap. Kunststoff-Verarb. nr 10, 1984, s. 46.
- [202] Pritykin L.M., Demidenko L.G.: Vysokomolek. Soed. Ser. B, 24, nr 2, 1982, s. 89.
- [203] Pritykin L.M., Wakula W.L.: Adhäsion, H. 12, 1983, s. 14.
- [204] Pugačević P.P. i in.: Poverchnostnye javlenija v polimerach. Chimijska, Moskva, 1982.
- [205] Rabel W.: Farbe u. Lack, nr 10, 1971, s. 997
- [206] ibid 24, s. 121. Rance D.G.: Thermodynamics of wetting: from its molecular basis to technological application.
- [207] ibid 23, s. 48. Rance D.G.: Thermodynamic approach to adhesion problems.
- [208] Rasche M.: Adhäsion, H. 3, 1986, s. 25.
- [209] Rauhut H.W.: Adhesives Age, Dec. 1969, s. 28.
- [210] Rhee S.K.: Mater. Sci. 11, 1973, s. 311.
- [211] Rinker J.W.: Pap. Film Foil Conv. July, 1980, s. 45.
- [212] Rose P.W., Liston E.M.: Plast. Eng. Oct. 1985, s. 41.
- [213] Rotenberg Y. i in.: J. Colloid Interface Sci. 93, nr 1, 1983, s. 169.
- [214] Rouzbehi F. i in.: Role de loxygene... Rev. Int. Hautes Temper. Réfract., 23, nr 4, 1986, s. 211.
- [215] Rügenberg K.: Adhesion, H. 4, 1985, s. 31.
- [216] Ryley D.J.: J. Colloid Interface Sci. 59, nr 2, 1977, s. 243.
- [217] Sacher E.: J. Colloid Interface Sci. 92, nr 1, 1983, s. 275.
- [218] Salmen L.M.: Pap. Film Foil Conv, Oct. 1978, s. 94.
- [219] Schmitt F., Stoye D.: Hüls Publ. Materialien, nr 3, 1988, s. 23.
- [220] Schonhorn H. i in.: J. Appl. Phys. 37, nr 13, 1966, s. 4967.
- [221] Schonhorn H., Hansen R.H.: Appl. Polym. Sci. 11, 1967, s. 1461
- [222] Schonhorn H., Ryan F.: J. Appl. Polym. Sci. 18, 1974, s. 235.
- [223] ibid 81, s. 217. Schnellke G.: Corona treatment "trouble shooting-your system".
- [224] Schwab F.C., Kadash M.A.: J. Plast. Film Sh. 2, 1986, s. 119.
- [225] Schwartz A.M.: J. Colloid Interface Sci. 75, nr 2, 1980, s. 404.
- [226] Seidel J.R.: Coating, nr 6, 1987, s. 190.
- [227] Shafrin E.G., Zisman W.A.: J. Phys. Chem. 64, 1960, s. 519.
- [228] Shanahan M.E.R. i in.: J. Chimie Physique, 84, nr 2, 1987, s. 199.
- [229] Shanahan M.E.R. i in.: J. Chimie Physique, 83, nr 5, 1986, s. 351.
- [230] Sherman P.B.: Coating, nr 1-3, 1977, s. 13.
- [231] Sherman P.B.: Converter, Sept. 1979, s. 28.
- [232] Sherman P.B.: Converter, Sept. 1980, s. 19.
- [233] Sherman P.B.: The significance of quartz, ceramic or rubber as the dielectric in corona treaters. Polymers, Laminations a. Coatings Conf. 1985, s. 341.
- [234] Sherman P.B.: Europ. Plast. News. Aug. 1985, s. 21.
- [235] Sherman P.B.: Pap. Kunststoff-Verarb. nr 11, 1986, s. 62.
- [236] Shields J.: Adhesives handbook. London Butterworth 1984.

- [237] Sickfeld J.: Pull-off test, an internationally standardized method for adhesion testing-assessment of the relevance of test results. In: Adhesion aspects of polymeric coatings, Ed. Mittal K.L. New York Plenum 1983, s. 543.
- [238] Sickfeld J.: J. Oil Colpur Chem. Assoc. 61, nr 8, 1978, s. 292.
- [239] Sickfeld J., Raabe H.J.: Farbe u. Lack, nr 8, 1981, s. 653.
- [240] Sickfeld J., Hoep E.: Farbe u. Lack, nr 7, 1979, s. 537.
- [241] Sikora R.: Techniki wytwarzania. Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. PWN, Warszawa 1987.
- [242] Sikora R.: Podstawy fizykochemiczne konstituowania warstwy wierzchniej podczas przetwórstwa tworzyw sztucznych. [W:] Tworzywa sztuczne w budowie maszyn. Politech. Krak, Kraków 1976, s. 79.
- [243] Sikora R.: Struktura warstwy wierzchniej przedmiotów z tworzyw sztucznych. [W:] Fizykochemia i technika smarowania. WSI, Zielona Góra 1979, s. 95.
- [244] Smith T.: J. Adhes. 11, 1980, s. 243.
- [245] Smoluk G.R.: Mod. Plast. Intern. May, 1981, s. 34.
- [246] Sneller J.A.: Mod. Plast. Intern. Febr. 1988, s. 36.
- [247] Sonkin R.M.: Plast. Eng. Febr. 1977, s. 50.
- [248] Sowell R.R. i in.: J. Adhes. 4, nr 1, 1972, s. 15.
- [249] Spell H.L., Christenson C.P.: Tappi, 62, nr 6, 1979, s. 77.
- [250] Sprecher T.: Pap. Film Foil Conv. 57, nr 11, 1983, s. 114.
- [251] Staicopolus D.M.: J. Colloid Sci. 17, nr 5, 1962, s. 439.
- [252] Staicopolus D.N.: J. Colloid Sci. 18, 1963, s. 793.
- [253] Staicopolus D.N.: Colloid Interface Sci. 23, 1967, s. 453.
- [254] Stradal M., Goring D.A.I.: Can. J. Chem. Eng. 53, 1975, s. 427.
- [255] Stradal M., Goring D.A.I.: Polym. Eng. Sci. 17, nr 1, 1977, s. 38.
- [256] Strobel M. i in.: J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem. 25, 1987, s. 1295.
- [257] Ström G. i in.: J. Colloid Interface Sci. 119, nr 2, 1987, s. 352.
- [258] Strzałkowski A., Śliżyński A.: Matematyczne metody opracowywania wyników pomiarów. PWN, Warszawa 1978.
- [259] Šuranský J. i in.: Modification of plasticized PVC foils by low-temperature plasma. In: Plastko 1987, Summaries Book, Ostrava CSVTS 1987, s. P6.
- [260] Swalley S.W.: Pap. Film Foil Conv. Sept. 1988, s. 56.
- [261] Sweeting O.J.: The science and technology of polymer films. Wiley, New York, 1971.
- [262] Takahashi N. i in.: C.R. Acad. Sci. 305, Ser. 2, 1987, s. 81.
- [263] *ibid* 93, s. 302. Thalman W.R.: Printability of plastics: wettability and adhesion.
- [264] *ibid* 81 s. 213, Thompson K.: Flame surface treating - new perspectives.
- [265] *ibid* 81 s. 221, Tietje A.: Fifteen years of ozone treatment in extrusion coating.
- [266] Topoleky F. i in.: Polygr. Acad. Bratislava 1984, s. 304.
- [267] Tuffin G.: Plast. Mod. Elast. Mai, 1977, s. 54.
- [268] Turkina E.S. i in.: Vysokomolek. Soed. Ser. B, 22, nr 10, 1980, s. 794.

- [269] Vakula V.L., Pritykin L.M.: Fizičeskaja chimija adgezii polimerov. Chimija, Moskva 1984.
- [270] Vaško M., Žacková M.: Pap. Kunststoff-Verarb. nr 5, 1981, s. 10.
- [271] Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów. WNT, Warszawa 1973.
- [272] ibid 24, s. 13. Walls J.M., Christie A.B.: Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy.
- [273] Wapler D.: Farbe u. Lack, nr 7, 1976, s. 589.
- [274] Watson W.M.: Amer. Ink Maker, 62, nr 10, 1984, s. 38.
- [275] Westerlind B. i in.: Intern. J. Adhes. Adhesives, 7, nr 3, 1987, s. 141.
- [276] Wightman J.P.: Adhes. Age, Aug. 1987, s. 30.
- [277] Wildi E.A. i in.: Depth of penetration of the plasma fluorination reaction into various polymers. In: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 48, 1985, s. 79.
- [278] Wramba H.: Neue Verp. 30, nr 4, 1986, s. 134.
- [279] Wramba H.: Neue Verp. 30, nr 12, 1986, s. 27.
- [280] Wu S.: J. Polym. Sci. Pt. C. nr 34, 1971, s. 19.
- [281] Wu S.: J. Adhes. 5, 1973, s. 39.
- [282] Wu S.: J. Colloid Interface Sci. 71, nr 3, 1979, s. 605.
- [283] Yamakawa S., Yamamoto F.: J. Appl. Polym. Sci. 25, 1980, s. 41.
- [284] Yamamoto S. i in.: Jap. Plast. Age, nr 187, 1982, s. 39.
- [285] Yasuda H. i in.: J. Polym. Sci. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15, nr 4, 1977, s. 991.
- [286] Yuk S.H., Ihon H.S.: J. Colloid Interface Sci. 116, nr 1, 1987, s. 25.
- [287] Žacková M., Vaško M.: Pap. a Celul. 35, nr 4, 1980, s. 93.
- [288] Zeh W.: Oberflächenveredelung mit Elektronenstrahlen. 6 th Seminar Adhesives a. Finishing Proc. München 1981, s. 123.
- [289] Zettlemyer A.C.: J. Colloid Interface Sci. 28, nr 3/4, 1968, s. 343.
- [290] Zisman W.A.: Ind. Eng. Chem. 55, nr 10, 1963, s. 19.
- [291] Zisman W.A.: J. Paint Technol. 44, nr 564, 1972, s. 42.
- [292] Zorll U.: Gummi Asbest Kunst. nr 11, 1976, s. 744.
- [293] Zorll U.: Gummi Asbest Kunst. nr 9, 1977, s. 634.
- [294] Zorll U.: J. Oil Colour Chem. Assoc. 66, nr 7, 1983, s. 193.
- [295] Żenkiewicz H.: Inż. Ap. Chem. nr 3, 1981, s. 26.
- [296] Żenkiewicz H.: Inż. Ap. Chem nr 5, 1981, s. 26
- [297] Żenkiewicz H. i in.: Aktywowanie powierzchni tworzyw sztucznych metodą wyładowań elektrycznych. Materiały z I Sympozjum: Nowoczesne przemysłowe technologie elektrostatyczne. Białystok 1986, s. 71.
- [298] Żenkiewicz H.: Inż. Ap. Chem. nr 2, 1987, s. 8.
- [299] Żenkiewicz H. i in.: Zadanie procesu aktywacji folii z polietylenu. (prac. nr 430050-G4-E10 OBRMIUCH "Metalchem", Toruń 1987, (nie publ.).
- [300] ibid 259, s. F 22. Żenkiewicz H.: Optimization of basic parameters of PE film treatment process by corona discharge.
- [301] Żenkiewicz H.: Polimery, nr 7, 1987, s. 266.
- [302] Żenkiewicz H.: Aktivirovanije polietilenovoj plienki metodom častičnogo razrjeda. Aplichem 89, Nitra, 1988.

- [303] Żenkiewicz M.: Mechanik, nr 6, 1988, s. 297.
- [304] Żenkiewicz M.: Analiza właściwości niektórych metod określania kąta zwilżania modyfikowanej folii polietylenowej. Simplast, Kozubnik, 1988.
- [305] Żenkiewicz M.: Polimery, nr 9, 1988, s. 328.
- [306] Żenkiewicz M.: Inż. Ap. Chem. nr 4, 1988, s. 15.
- [307] Żenkiewicz M.: Plaste u. Kautsch. nr 11, 1989, s. 417.
- [308] Żenkiewicz H., Pewca W.: Arch. Elektrotechn. nr 1/2, 1988, (w druku).
- [309] Żenkiewicz M.: Polimery, nr 1, 1989, s. 15.
- [310] Żenkiewicz M.: Arch. Nauki Mater. nr 1, 1989, (w druku).
- [311] Żenkiewicz M.: Plasty a Kauc. nr 2, 1989, s. 52.
- [312] Żenkiewicz M.: Acta Polym. 40, H. 4, 1989, s. 282.

PATENTY

- [313] Patent Specification, 4338420, 1982, US. Enhanced wettability of HDPE films. Arbit H.A.
- [314] Patent Specification, 723631, 1955, UK. Improvements in or relating to polyethylene films. Berry W. i in.
- [315] Patentschrift, 2457694, 1982, DE. Verfahren zur Erzeugung... rler H.J. i in.
- [316] Patent Specification, 156516, 1985, EU. Surface treatment of plastics materials. Heinecke R.A. i in.
- [317] Patentschrift, 2515702, 1975, DE. Verfahren zur Verbesserung... Hoell P.C.
- [318] Patentschrift, 3408837, 1985, DE. Verfahren zur Oberflächenaktivieren von Kunststoffen. Kieser J., Neusch M.
- [319] Patentschrift, 3416405, 1985, DE. Verfahren und Vorrichtung zur Oberflächenbehandlung von Folienbahnen. Kolbe A., Dinter P.
- [320] Patentschrift, 844348, 1952, BD. Verfahren zur Verbesserung... Kreidl W.
- [321] Patent Specification, 4186018, 1980, US. Surface treatment... Minagawa N., Kurabayashi H.
- [322] Patent Specification, 3360448, 1967, US. Process for modifying polyester film. Schnelder R., Harnisch K.H.
- [323] Patentschrift, 3006410, 1982, DE. Verfahren zum Bestrahlen von Flächengebilden aus Kunststoffen. Spiess K.H.
- [324] Patent Specification, 3018189, 1962, US. Method of conditioning polyethylene surfaces... Traver G.W.
- [325] Patent Specification, 3113208, 1963, US. Apparatus for method of conditioning plastic surfaces... Traver G.W.
- [326] Patent 146676, PL. Zgłosz. P. 261408 z 86-09-16. Urządzenie do obróbki powierzchniowej folii metodą wyładowań koronowych. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, Pl. Twórca: Marian Żenkiewicz. Biul. Urz. Pat. nr 5, 1987, s. 14.
- [327] Patent 145522, PL. Zgłosz. P. 264047 z 87-02-11. Urządzenie do pośredniego pomiaru kąta zwilżania folii polimerowych. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, Pl. Twórca: Marian Żenkiewicz. Biul. Urz. Pat. nr 17, 1987, s. 43.

- [328] Zgłoszenie wynalazku P. 265278 z 87-04 17. Sposób aktywowania powierzchni folii tworzywowej i urządzenia do aktywowania powierzchni folii tworzywowej. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, PL. Twórca: Marian Żenkiewicz. Biul. Urz. Pat. nr 23, 1988, s. 20.
- [329] Zgłoszenie wynalazku P. 265381 z 87-04-24. Sposób pomiaru i sterowania wartością napięcia powierzchniowego folii tworzywowej i urządzenie do pomiaru i sterowania wartością napięcia powierzchniowego folii tworzywowej. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, PL. Twórcy: Marian Żenkiewicz, Henryk Dembek, Piotr Koziołek. Biul. Urz. Pat. nr 10, 1988, s. 57.
- [330] Zgłoszenie wynalazku P. 265537 z 87-05-07. Sposób pomiaru kąta zwilżania cienkościennych materiałów foliowych oraz urządzenie do pomiaru kąta zwilżania cienkościennych materiałów foliowych. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, PL. Twórca: Marian Żenkiewicz. Biul. Urz. Pat. nr 4, 1988, s. 49.
- [331] Patent 147707, PL. Zgłosz. P. 266913 z 87-07-18. Sposób pomiaru kąta zwilżania cienkościennych folii polimerowych i urządzenie do pomiaru kąta zwilżania cienkościennych folii polimerowych. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, PL. Twórca: Marian Żenkiewicz. Biul. Urz. Pat. nr 5, 1988, s. 50.
- [332] Zgłoszenie wynalazku P. 268283 z 87-10-16. Urządzenie do obróbki powierzchniowej materiałów foliowych metodą wyładowań niezupełnych. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, PL. Twórca: Marian Żenkiewicz. Biul. Urz. Pat. nr 15, 1988, s. 91.
- [333] Zgłoszenie wynalazku P. 261407 z 86-09-16. Sposób przygotowania próbek folii do badania podatności tej folii na działanie wyładowań koronowych i urządzenie do przygotowania próbek folii do badania podatności tej folii na działanie wyładowań koronowych. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Masz. i Urz. Chem. "Metalchem", Toruń, PL. Twórcy: Marian Żenkiewicz, Stanisław Lutomiński. Biul. Urz. Pat. nr 5, 1987, s. 47.

NORMY

- [334] PN-73/M-04250 Warstwa wierzchnia.
- [335] BN-77/7469-34 Farby graficzne - Oznaczanie przyczepności.
- [336] PN-87/M-04256/02 Chropowatość powierzchni.
- [337] PN-86/G-89280 Polietylen. Oznaczenia.
- [338] BN-75/6364-02 Polietylen homogenizowany.
- [339] PN-80/C-89069 Oznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia tworzyw termoplastycznych.
- [340] PN-88/C-89099 Materiały wielowarstwowe giętkie. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie warstw.
- [341] ASTM - D 2578 - 67 Standard test method for vatting tension of polyethylene and polypropylene films.
- [342] ASTM - D 903 - 49 Standard test method for peel or stripping strength of adhesive bonds.
- [343] ASTM - D 1876 - 72 Standard test method for peel resistance of adhesives (T-peel test).
- [344] BS 5350; Part C11; 1979 180° peel test for a flexible to rigid assembly.
- [345] TGL 20789/01 Plaste Polyäthylene (PE) - Folien.
- [346] ISO 4624 - 1978 (E) Paints and varnishes. Pull - off test for adhesion.

WYNIKI BADAŃ PE II/020/FO

1. MIEJSCE I ZAKRES BADAŃ

Badania przeprowadzono w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Blachowni Śląskiej. Zakres badań obejmował następujące właściwości PE II/020/FO:

- wskaźnik szybkości płynięcia,
- średnią masę cząsteczkową,
- rozkład masy cząsteczkowej.

2. WSKAŹNIK SZYBKOŚCI PŁYNIĘCIA (WSP)

Wartość WSP wyznaczono według normy [339] w temperaturze 463 K i pod obciążeniem 21,19 N. Uzyskano następującą wartość:

$$\text{WSP} = 1,77 \text{ g/10 min}$$

3. ŚREDNIA MASA CZĄSTECZKOWA (\bar{M}_η)

Wartość \bar{M}_η wyznaczono na podstawie równania Marka-Kuhna przedstawiającego związek między lepkością istotną roztworu polimeru $[\eta]$ a wartością \bar{M}_η :

$$[\eta] = K \bar{M}_\eta^\alpha$$

Na podstawie pracy [151] przyjęto następujące wartości współczynników tego równania: $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,73$. Wartość $[\eta]$ wyznaczano za pomocą wiskozymetru Ubelloda w temperaturze 408 K, stosując jako rozpuszczalnik dekalinę. Uzyskano następującą wartość:

$$\bar{M}_\eta = 32000$$

4. POZKŁAD MAS CZĄSTECZKOWYCH

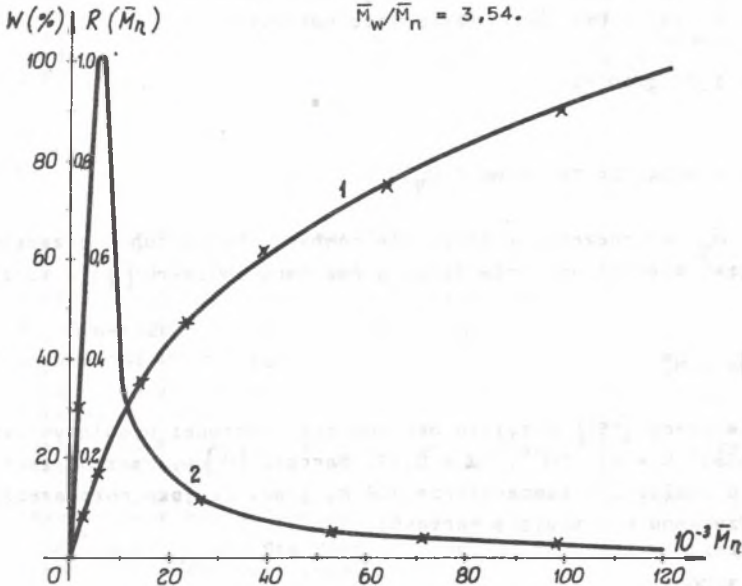
Polimolekularność PE oznaczano za pomocą chromatografu żelowego. Roztwór PE w 1,2,3 - trójchlorobenzenu o temperaturze 401 K przepuszczano przez kolumny wypełnione polistyrenem usieciowanym dwuwinylobenzenem (Styrogel). W poszczególnych kolumnach chromatografu znajdował się Styrogel o zbliżonych średnicach porów, które wynosiły: 50 nm, 0,3 μm, 1 μm i 3 μm. Aby ograniczyć proces degradacji termicznej PE, do rozpuszczalnika dodawano 0,1% estru octadecylowego kwasu propionowego (Irganoxu 1010). Rozdział PE na poszczególne frakcje następował w procesie przepływu roztworu PE przez pory Styrogelu o różnych średnicach. Na podstawie wyników badań określono krzywą skumulowanego udziału wagowego poszczególnych frakcji oraz różniczkową krzywą rozkładu mas cząsteczkowych (rys. Z.1). Z uzyskanych chromatogramów oraz z krzywych wzorcowych, obliczono masę cząsteczkową wagowośrednią (\bar{M}_w), liczbowośrednią (\bar{M}_n) oraz współczynnik rozkładu \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Obliczone wartości wynosiły:

$$\bar{M}_w = 38230$$

$$\bar{M}_n = 10800$$

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,54.$$

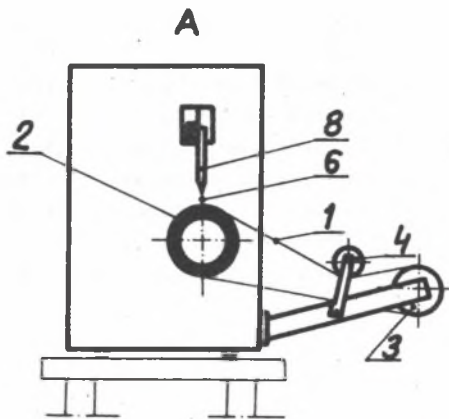
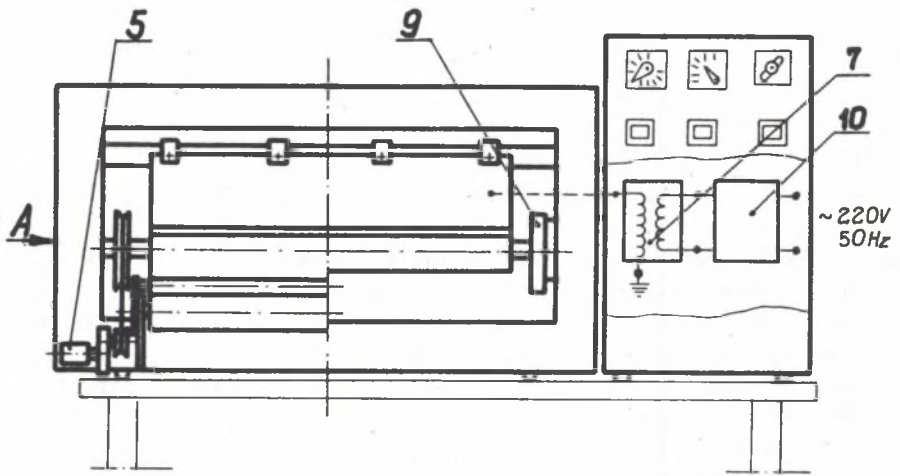


Rys. Z.1. Krzywa skumulowanego udziału wagowego (W) poszczególnych frakcji PE II/O20/FO (1) i krzywa różniczkowa rozkładu \bar{M}_n ($R(\bar{M}_n)$) PE II/O20/FO (2)

Fig. Z.1. Curve for cumulated mass fraction (W) of PE II/O20/FO (1) and differential curve for distribution \bar{M}_n ($R(\bar{M}_n)$) of PE II/O20/FO (2)

STANOWISKO BADAWCZE AKTYWACJI FOLII

Schemat stanowiska przedstawiono na rys. Z.2. Próbkę folii do aktywacji przygotowuje się w postaci taśmy. Próbkę tę (1) zakłada na układ wałków: elektroda (2) uziemiona i wałek (3) prowadzący folię, sklejjąc jej końce taśmą samoprzylepną. Ruchome ramię mocujące wałek (3) i wałek (4) napinający folię powodują odpowiedni naciąg tej folii. Silnik (5) o regulowanej prędkości kątowej wprawia w ruch elektrodę (2), a tym samym powoduje przesuw próbki (1) w szczelinie (6) powietrznej. Załączenie transformatora (7) wysokiego napięcia połączonego z elektrodą (8) wysokiego napięcia powoduje powstawanie w szczelinie (6) wyładowań niezupełnych, a tym samym aktywację próbki (1). Impulsator (9) połączony z częstotliwościomierzem służy do pomiaru prędkości kątowej elektrody (2), a tym samym prędkości liniowej próbki (1). Moc wyładowań niezupełnych nastawiana jest za pomocą zmian wartości napięcia strony pierwotnej transformatora (7) zasilanego z generatora (10). Pomiar tej mocy dokonywany jest za pomocą watomierza hallotronowego (załącznik 3). Celem odprowadzania ładunku elektrycznego gromadzącego się na próbce (1) wałek (4) jest uziemiony. Za pomocą tak skonstruowanego stanowiska można aktywować próbkę (1) z dowolną wartością E_j (ograniczeniem jest tu moc generatora (10)), z prędkością przesuwu folii do 2,5 m/s i z dowolną krotnością aktywacji.



Rys. Z.2. Schemat stanowiska do aktywacji folii

1 - próbka aktywowanej folii; 2 - elektroda uziemiona; 3 - wałek prowadzący folię; 4 - wałek napinający folię; 5 - silnik napędu elektrody uziemionej; 6 - szczelina powietrzna; 7 - transformator wysokiego napięcia; 8 - elektroda wysokiego napięcia; 9 - impulsator; 10 - generator wysokiej częstotliwości

Fig. Z.2. Drawing of film treatment station

1 - film sample under treatment; 2 - ground electrode roll; 3 - web guide roll; 4 - web tension roll; 5 - driving motor for ground electrode roll; 6 - air gap; 7 - high voltage transformer; 8 - high voltage electrode; 9 - pulse generator; 10 - high frequency generator

WATOMIERZ HALLOTRONOWY DO POMIARU MOCY CZYNNEJ WYŁADOWAŃ NIEZUPEŁNYCH
W AKTYWATORZE FOLII

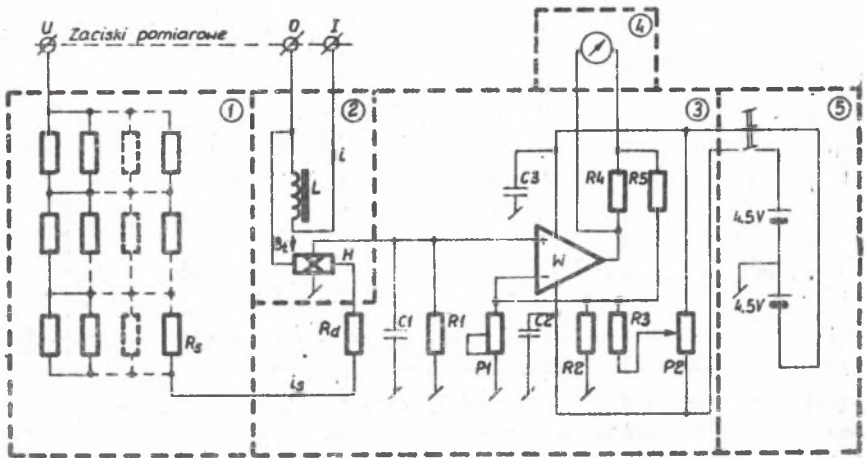
1. ZAKRES STOSOWANIA

Ze względu na nietypowe warunki pomiaru mocy czynnej wyładowań niezupełnych w aktywatorze (odkształcone przebiegi napięć i prądów, wysoka częstotliwość i wysokie napięcie) brak jest standardowych przyrządów umożliwiających wykonanie pomiarów. Dlatego przy współpracy z Instytutem Elektrotechniki (Oddział Transformatorów w Łodzi) skonstruowany został watomierz hallotronowy, przeznaczony specjalnie do tych pomiarów. Założono, że pomiary mocy dokonywane będą przy odkształconych przebiegach napięć i prądów o częstotliwościach podstawowych harmonicznych 15 ± 30 kHz, wartości skutecznej napięcia do 2,5 kV i wartości skutecznej natężenia prądu do 1 A.

2. SCHEMAT WATOMIERZA

Schemat watomierza przedstawiono na rys. Z.3. Watomierz ten zbudowany jest z następujących podzespołów:

- rezystancyjnej sondy wysokonapięciowej (1) składającej się z oporników R_g połączonych w układ szeregowo-równoległy i ograniczającej wartość prądu (i_g) sterującego przetwornik hallotronowy (2).
- przetwornika hallotronowego (2) zawierającego hallotron (H) typu HN44 produkcji krajowej (Instytut Teleradiotechniki, Warszawa) i cewki indukcyjnej (L) o indukcyjności $17 \mu\text{H}$ wzbudzającej pole magnetyczne o natężeniu proporcjonalnym do wartości prądu obciążenia (i),
- wzmacniacza napięcia wyjściowego (3) (tzw. napięcia Halla) zawierającego wzmacniacz operacyjny prądu stałego (W) typu UL-741 produkcji krajowej ("Cemi", Warszawa) oraz układy zerowania i kompensacji,
- miliamperomierza magnetoelektrycznego (4) typu MEA-4 produkcji krajowej ("Era", Warszawa) wyskalowanego w jednostkach mocy czynnej,
- zasilacza bateryjnego (5).



Rys. Z.3. Schemat watomierza hallotronowego (opis poszczególnych symboli w tekście)

Fig. Z.3. Drawing of Hall wattmeter (explanation of symbols in the article)

3. ZASADA DZIAŁANIA WATOMIERZA

Dla dowolnej częstotliwości napięcia wyładowań niezupełnych spełnione są następujące zależności:

3.1. Wartość chwilowa prądu sterującego (i_s) hallotronu:

$$i_s = C_u U = C_u U_m \sin \omega t ,$$

gdzie:

C_u - współczynnik proporcjonalności zależny od R_s , R_d i oporności wewnętrznej hallotronu,

U_m - wartość szczytowa napięcia zasilającego,

$\omega = 2\pi f$,

f - częstotliwość napięcia w układzie pomiarowym,

t - czas.

3.2. Wartość chwilowa indukcji (B_t) pola magnetycznego o kierunku prostopadłym do płaszczyzny płytki hallotronu:

$$B_t = C_I i = C_I I_m \sin(\omega t + \varphi) ,$$

gdzie:

- C_I - współczynnik proporcjonalności zależny od przenikalności magnetycznej cewki (L),
- i - wartość chwilowa prądu obciążenia (płynącego przez cewkę (L)),
- I_m - wartość szczytowa prądu obciążenia,
- φ - przesunięcie fazowe między prądem obciążenia i napięciem zasilającym.

3.3. Wartość chwilowa napięcia Halla:

$$U_H = K' \cdot i_s \cdot B_t = K'' [U_m I_m \cos \varphi - U_m I_m \cos(2 \cdot \omega \cdot t + \varphi)],$$

gdzie: K' , K'' - współczynnik proporcjonalności.

3.4. Wartość średnia napięcia Halla:

$$U_{H_{\text{śr}}} = K'' \frac{1}{T} \int_0^T [U_m I_m \cos \varphi - U_m I_m \cos(2 \cdot \omega \cdot t + \varphi)] dt,$$
$$= K \cdot U \cdot I \cdot \cos \varphi = K \cdot P,$$

gdzie:

- K - współczynnik proporcjonalności,
- T - okres napięcia zasilającego i prądu obciążenia,
- P - mierzona moc czynna,
- U, I - wartości skuteczne napięcia zasilającego i prądu obciążenia.

Miernik (4) włączony na wyjściu wzmacniacza (W) daje wskazania proporcjonalne do wartości $U_{H_{\text{śr}}}$, a tym samym proporcjonalne mocy czynnej (P) wyładowań niezupełnych.

4. UCHYB POMIARU

Wzorcowanie watomierza przeprowadzono w przedziale częstotliwości 0+100 kHz, co obejmuje (podczas pracy aktywatora) składową stałą i składowe harmoniczne do trzeciej włącznie. Podczas wzorcowania obwody: prądowy i napięciowy watomierza zasilano z generatora sinusoidalnego typ PO-21 produkcji krajowej (firma: "Kabid-Zopan"), symulując warunki obciążenia rezystorem bezindukcyjnym.

Przyjmując do obliczeń zależność:

$$P = K \cdot U \cdot I \cos \varphi$$

względny uchyb graniczny pomiaru mocy $\frac{\Delta P}{P}$ ma postać:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta I}{I} + \Delta \varphi \operatorname{tg} \varphi,$$

gdzie:

$\Delta P, \Delta U, \Delta I, \Delta \varphi$ - uchyby bezwzględne mierzonych wartości: P, U, I, φ ,

Pomiarów wartości U i I dokonano przyrządami klasy 1,0. Wartość $\Delta \varphi$ wyznaczono na podstawie zależności:

$$\Delta \varphi = \arctg \frac{\omega L}{R},$$

gdzie:

L - indukcyjność cewki ($17 \mu\text{H}$),

R - rezystancja obciążenia (100Ω),

ω - $2\pi \cdot 10^5$ Hz (najwyższa wartość występująca podczas wzorcowania).

Jednocześnie uwzględniono, że w rozpatrywanym układzie zachodzi:

$$\Delta \varphi = \varphi.$$

Pomiary i obliczenia przeprowadzono dla pełnego zakresu skali oraz dodatkowo dla wszystkich wartości mocy wyładowań niezupełnych, jakim poddane zostały próbki badanych folii. Stwierdzono, że w całym zakresie wskazań watomierz posiada skalę liniową. Poszczególne składowe uchyby mają wartość: $\frac{\Delta U}{U} = 0,0139$, $\frac{\Delta I}{I} = 0,0150$, $\Delta \varphi \operatorname{tg} \varphi = 0,0126$. Zatem względny uchyb procentowy watomierza nie przekracza 4,15%.

WYNIKI POMIARÓW ADHEZJI, OBLICZEŃ WSPÓŁCZYNNIKÓW MODELU
ORAZ OCENA STATYSTYCZNA Z PRÓB Y1-Y21

1. PRÓBA Y1

1.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 1.17	0.85	0.92	1.16	1.08	1.35	1.05	1.29	1.22	
x= 3									
y= 7.75	7.36	5.72	6.77	6.19	7.16	6.38	6.48	6.60	
x= 6									
y= 8.46	10.05	8.75	9.63	8.86	9.43	7.96	9.09	8.65	
x= 9									
y= 7.76	9.73	8.11	8.50	9.33	7.40	8.84	8.62	8.38	
x= 12									
y= 8.25	9.43	7.89	9.15	8.49	9.93	8.79	8.37	8.88	
x= 18									
y= 7.82	7.66	7.74	7.87	7.52	8.68	7.76	6.45	8.08	
x= 25									
y= 6.31	7.54	5.40	8.04	6.84	6.70	6.83	7.01	6.93	
x= 35									
y= 6.10	8.59	6.52	7.45	5.52	6.60	7.08	5.01	6.88	
x= 50									
y= 5.89	7.51	7.03	9.08	5.55	9.01	5.25	7.44	8.26	
x= 75									
y= 7.03	6.31	6.85	5.06	6.49	6.72	6.36	6.10	7.52	
x= 100									
y= 7.05	7.61	7.15	8.75	7.53	7.01	6.76	5.53	7.26	

1.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = 6.890 + (1.934x - 5.770)e^{-0,191x}$$

1.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	1.121	1.120	0.164	0.126	-0.001	-0.099
3	6.712	6.908	0.626	0.481	0.196	2.917
6	8.987	8.745	0.639	0.491	-0.242	-2.693
9	8.519	8.976	0.729	0.560	0.457	5.362
12	8.798	8.652	0.634	0.487	-0.145	-1.653
18	7.731	7.823	0.585	0.450	0.092	1.190
25	6.844	7.249	0.737	0.566	0.405	5.915
35	6.639	6.967	1.056	0.812	0.328	4.948
50	7.224	6.896	1.430	1.099	-0.328	-4.540
75	6.493	6.890	0.687	0.528	0.397	6.110
100	7.183	6.890	0.846	0.650	-0.293	-4.084

1.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,989$$

2. PRÓBA Y2

2.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 1.17	0.85	0.92	1.16	1.08	1.35	1.05	1.29	1.22	
x= 3									
y= 5.96	6.59	5.03	6.94	5.40	5.74	6.19	4.57	5.59	
x= 6									
y= 7.53	8.97	8.63	7.87	7.07	8.01	7.97	7.13	8.17	
x= 9									
y= 7.99	9.85	8.51	7.06	8.90	7.45	8.54	8.46	9.10	
x= 12									
y= 9.54	10.21	9.11	8.32	9.87	8.83	9.22	9.10	9.43	
x= 18									
y= 8.49	9.26	7.33	8.52	8.57	7.35	8.46	9.51	8.55	
x= 25									
y= 8.59	7.35	7.01	8.98	7.81	7.95	7.83	6.59	8.09	
x= 35									
y= 8.38	7.79	9.01	7.29	6.52	7.57	6.94	7.65	8.13	
x= 50									
y= 6.17	7.29	8.53	7.79	9.18	7.32	5.92	7.36	6.85	
x= 75									
y= 6.59	6.09	7.27	6.36	6.56	7.92	6.31	5.01	6.46	
x= 100									
y= 5.41	6.11	6.80	7.05	6.51	6.38	7.06	7.51	6.76	

2.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = 6,840 + (1,241x - 5,720)e^{-115x}$$

2.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	1.121	1.120	0.164	0.126	-0.001	-0.099
3	5.779	5.426	0.743	0.571	-0.353	-6.112
6	7.928	7.706	0.631	0.485	-0.222	-2.801
9	8.429	8.776	0.847	0.651	0.347	4.114
12	9.292	9.147	0.558	0.429	-0.145	-1.558
18	8.449	8.937	0.731	0.562	0.488	5.777
25	7.800	8.268	0.743	0.571	0.468	5.995
35	7.698	7.514	0.752	0.578	-0.184	-2.391
50	7.379	7.019	1.038	0.798	-0.360	-4.873
75	6.508	6.856	0.796	0.612	0.348	5.346
100	6.621	6.841	0.614	0.472	0.220	3.324

2.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

R = 0,988

3. PRÓBA Y3

3.1. Wyniki pomiarów

x= 0								
y= 1.17	0.85	0.92	1.16	1.08	1.35	1.05	1.29	1.22
x= 3								
y= 4.77	4.07	5.49	3.95	4.93	4.29	4.41	4.12	4.64
x= 6								
y= 6.69	6.96	7.54	6.44	7.95	6.47	5.99	7.25	7.10
x= 9								
y= 7.67	8.78	6.80	6.73	8.31	6.67	7.81	7.51	7.97
x= 12								
y= 7.01	8.89	7.79	9.41	7.15	9.86	8.63	8.20	8.41
x= 18								
y= 9.98	9.32	8.26	9.50	8.88	9.20	9.43	9.51	9.38
x= 25								
y= 8.71	8.87	8.21	9.94	9.46	8.67	7.81	9.13	8.96
x= 35								
y= 8.43	6.80	8.96	7.45	6.11	8.73	6.21	7.66	7.22
x= 50								
y= 5.74	8.82	6.71	5.07	8.24	6.53	6.77	7.04	7.40
x= 75								
y= 6.02	8.93	7.21	7.64	7.14	6.31	7.33	7.12	7.38
x= 100								
y= 7.27	6.99	7.41	6.16	7.83	7.05	6.79	6.86	7.73

3.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = 6,800 + (0,932x - 5,680)e^{-0,088x}$$

3.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	$\sqrt{0.5pu}$	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	1.121	1.120	0.164	0.126	-0.001	-0.099
3	4.519	4.585	0.492	0.378	0.066	1.467
6	6.932	6.748	0.606	0.466	-0.184	-2.656
9	7.583	8.027	0.737	0.567	0.443	5.845
12	8.372	8.715	0.958	0.737	0.342	4.089
18	9.273	9.076	0.479	0.368	-0.197	-2.124
25	8.862	8.752	0.632	0.486	-0.110	-1.240
35	7.508	8.038	1.043	0.802	0.530	7.064
50	6.924	7.302	1.153	0.886	0.378	5.458
75	7.231	6.887	0.823	0.633	-0.344	-4.754
100	7.121	6.813	0.513	0.394	-0.308	-4.324

3.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,990$$

4. PRÓBA Y4

4.1. Wyniki pomiarów

x= 0								
y= 0.74	0.92	0.99	0.79	0.86	0.95	0.99	0.81	0.82
x= 3								
y= 0.94	0.89	0.86	0.84	0.95	0.99	1.06	1.01	0.95
x= 6								
y= 0.96	1.05	1.01	0.74	0.78	0.87	0.83	1.13	1.05
x= 9								
y= 3.92	3.44	3.52	3.40	3.76	3.50	3.94	3.82	3.55
x= 15								
y= 5.79	5.46	5.89	5.43	4.43	6.31	6.84	6.71	6.82
x= 20								
y= 7.02	6.51	6.74	6.81	6.72	5.74	6.55	7.37	7.97
x= 25								
y= 8.02	6.06	5.59	8.87	8.29	6.93	7.21	7.62	7.93
x= 30								
y= 6.24	7.75	6.63	8.45	8.59	6.08	6.59	7.71	6.25
x= 40								
y= 6.91	6.73	7.79	7.41	7.01	7.21	5.95	7.25	7.78
x= 50								
y= 5.73	6.88	4.61	4.86	3.93	6.01	7.59	7.98	6.05
x= 75								
y= 6.91	3.69	5.83	6.18	5.37	5.58	8.79	4.19	6.67
x= 100								
y= 7.42	5.47	3.62	6.05	9.43	6.07	7.63	5.09	5.63

4.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 6 \\ 6,000 + (0,635(x - 6) - 5,100)e^{-0,089(x - 6)} & \text{dla } x > 6 \end{cases}$$

4.3. Tabela wyników obliczeń

x	y	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.874	0.900	0.092	0.070	0.026	2.922
3	0.943	0.900	0.071	0.055	-0.043	-4.594
6	0.936	0.900	0.136	0.105	-0.036	-3.800
9	3.650	3.554	0.210	0.162	-0.096	-2.639
15	5.964	6.276	0.799	0.614	0.312	5.225
20	6.826	7.090	0.614	0.472	0.265	3.877
25	7.391	7.284	1.060	0.815	-0.107	-1.451
30	7.143	7.198	0.988	0.759	0.054	0.763
40	7.116	6.800	0.567	0.436	-0.316	-4.436
50	5.960	6.455	1.360	1.046	0.495	8.305
75	5.912	6.083	1.510	1.161	0.171	2.894
100	6.268	6.013	1.605	1.295	-0.255	-4.070

4.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,996$$

5. PRÓBA Y5

5.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.75	0.86	1.01	0.83	1.03	0.85	1.01	1.04	1.02	
x= 6									
y= 0.69	0.58	0.85	0.87	0.89	0.93	0.88	1.01	0.87	
x= 9									
y= 0.96	0.97	0.85	0.91	1.02	0.90	0.89	0.94	0.99	
x= 15									
y= 3.61	3.25	4.04	4.55	4.08	3.72	3.74	5.64	3.21	
x= 20									
y= 7.28	4.20	6.81	7.57	6.49	5.41	5.26	5.48	6.10	
x= 30									
y= 6.57	6.31	6.09	6.21	6.76	6.22	7.95	6.28	7.19	
x= 35									
y= 8.39	6.35	8.26	6.17	8.23	7.02	6.21	7.48	6.69	
x= 40									
y= 7.15	5.43	6.88	7.23	7.76	7.38	6.31	7.18	7.27	
x= 45									
y= 6.24	5.81	5.85	6.09	6.21	6.54	6.43	5.01	8.39	
x= 55									
y= 8.35	7.13	5.03	5.29	5.49	7.58	5.85	6.54	7.28	
x= 75									
y= 6.18	6.87	6.31	5.77	6.15	6.89	6.09	4.92	6.44	
x= 100									
y= 6.23	5.81	5.15	5.62	4.43	5.86	5.73	5.53	6.69	

5.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 9 \\ 5,750 + (0,449(x - 9) - 4,850)e^{-0,068(x - 9)} & \text{dla } x \geq 9 \end{cases}$$

5.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.933	0.900	0.110	0.084	-0.033	-3.571
6	0.841	0.900	0.129	0.099	0.059	7.001
9	0.937	0.900	0.054	0.041	-0.037	-3.915
15	3.982	4.316	0.748	0.575	0.334	8.389
20	6.067	5.792	1.083	0.832	-0.275	-4.525
30	6.620	6.848	0.606	0.466	0.228	3.444
35	7.200	6.915	0.918	0.705	-0.285	-3.963
40	6.954	6.852	0.693	0.533	-0.103	-1.477
45	6.286	6.728	0.909	0.698	0.443	7.044
55	6.504	6.442	1.155	0.887	-0.062	-0.955
75	6.180	6.029	0.595	0.457	-0.151	-2.449
100	5.672	5.824	0.637	0.489	0.152	2.675

5.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

R = 0,996

6. PRÓBA Y6

6.1. Wyniki pomiarów

x= 0								
y= 0.83	0.78	1.03	0.92	0.87	0.81	0.93	1.02	0.84
x= 6								
y= 0.82	1.12	0.92	0.95	0.73	1.09	0.98	1.01	1.06
x= 9								
y= 0.75	0.90	1.01	0.93	1.09	0.76	0.74	0.86	0.85
x= 15								
y= 3.02	2.80	2.24	2.55	2.42	2.71	2.46	3.12	2.95
x= 25								
y= 5.36	6.45	5.46	5.13	6.03	6.39	5.41	5.56	4.97
x= 30								
y= 5.91	5.66	5.78	5.09	5.64	5.82	6.45	5.53	5.59
x= 35								
y= 4.47	5.75	5.73	6.28	6.78	6.15	4.83	6.65	7.53
x= 40								
y= 5.01	7.13	6.58	7.01	7.08	5.72	6.69	5.28	7.44
x= 45								
y= 7.05	7.09	5.95	6.57	6.85	5.09	6.79	5.29	6.41
x= 55								
y= 6.57	5.53	6.24	5.49	6.21	5.11	6.32	4.67	5.78
x= 75								
y= 4.81	5.86	4.72	5.74	5.93	6.19	5.01	5.21	6.09
x= 100								
y= 4.04	6.55	4.89	6.05	7.09	6.38	3.55	6.86	4.31

6.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 11 \\ 5,400 + (0,326(x - 11) - 4.500)e^{-0,062(x-11)} & \text{dla } x \geq 11 \end{cases}$$

6.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.892	0.900	0.089	0.069	0.008	0.872
6	0.964	0.900	0.127	0.098	-0.064	-6.682
9	0.877	0.900	0.120	0.093	0.023	2.662
15	2.697	2.906	0.300	0.231	0.209	7.762
25	5.640	5.427	0.530	0.408	-0.213	-3.779
30	5.719	5.922	0.361	0.277	0.203	3.544
35	6.019	6.151	0.956	0.735	0.132	2.189
40	6.438	6.221	0.880	0.677	-0.217	-3.375
45	6.343	6.200	0.742	0.570	-0.144	-2.262
55	5.769	6.043	0.626	0.481	0.274	4.757
75	5.507	5.709	0.571	0.439	0.203	3.683
100	5.524	5.498	1.336	1.027	-0.026	-0.472

6.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,997$$

7. PRÓBA Y7

7.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.94	0.92	0.90	0.87	0.89	0.71	0.81	0.80	0.91	
x= 6									
y= 0.83	0.96	0.87	0.81	1.02	0.96	0.91	0.93	0.77	
x= 9									
y= 1.01	1.07	0.94	0.88	0.96	0.95	0.85	0.98	0.83	
x= 15									
y= 3.69	3.63	3.36	3.33	3.51	3.23	3.47	3.39	3.15	
x= 20									
y= 4.97	5.75	4.69	5.23	6.07	5.49	5.57	4.73	3.66	
x= 35									
y= 6.06	7.68	7.89	5.11	7.28	5.38	5.81	6.33	6.18	
x= 40									
y= 5.51	4.73	5.94	8.29	6.68	6.86	6.02	6.99	7.28	
x= 45									
y= 6.61	5.75	6.63	6.44	6.47	7.23	6.09	8.09	6.83	
x= 50									
y= 6.35	5.72	6.70	6.65	6.05	7.42	6.73	6.25	5.82	
x= 55									
y= 4.92	7.01	6.59	6.34	5.99	5.08	7.85	7.06	7.98	
x= 75									
y= 5.85	5.53	6.94	5.74	5.88	5.73	5.55	6.44	5.64	
x= 100									
y= 4.82	6.94	6.09	5.01	4.91	7.46	6.81	5.75	5.71	

7.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 9 \\ 5,700 + (0,300(x - 9) - 4,800)e^{-0,053(x - 9)} & \text{dla } x \geq 9 \end{cases}$$

7.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.861	0.900	0.074	0.057	0.039	4.516
6	0.884	0.900	0.086	0.066	0.016	1.759
9	0.941	0.900	0.077	0.059	-0.041	-4.368
15	3.418	3.517	0.176	0.136	0.099	2.909
20	5.129	4.863	0.719	0.553	-0.266	-5.191
35	6.413	6.456	0.991	0.762	0.043	0.669
40	6.478	6.570	1.053	0.809	0.093	1.428
45	6.681	6.590	0.671	0.516	-0.091	-1.360
50	6.410	6.554	0.530	0.407	0.144	2.243
55	6.536	6.486	1.083	0.832	-0.050	-0.758
75	5.922	6.154	0.468	0.360	0.232	3.911
100	5.944	5.881	0.959	0.737	-0.063	-1.068

7.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,999$$

8. PRÓBA Y8

8.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.86	0.94	0.81	1.06	0.71	0.89	0.93	0.79	0.92	
x= 6									
y= 1.04	0.98	0.96	0.95	0.98	0.79	0.93	1.07	1.10	
x= 12									
y= 0.83	0.88	0.86	0.94	0.84	0.61	0.97	0.82	0.94	
x= 15									
y= 1.89	2.12	1.96	1.94	2.04	1.92	1.98	1.82	1.86	
x= 25									
y= 4.57	3.28	3.17	6.01	4.91	5.11	4.67	4.01	4.16	
x= 40									
y= 4.26	6.02	5.68	4.17	6.72	4.42	5.27	5.78	5.53	
x= 50									
y= 7.16	5.30	5.56	5.47	5.49	4.51	6.43	7.36	5.49	
x= 55									
y= 7.19	6.32	5.71	6.96	4.51	6.98	6.69	7.25	4.82	
x= 60									
y= 4.55	5.05	5.74	6.34	6.23	7.36	5.44	6.61	5.34	
x= 65									
y= 5.21	6.82	6.25	7.69	6.41	6.31	6.02	6.08	5.89	
x= 75									
y= 5.31	5.68	5.65	5.94	6.26	5.78	6.04	5.21	4.76	
x= 100									
y= 5.04	6.57	6.37	5.19	5.38	7.11	4.81	4.33	6.17	

8.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 12 \\ 4,900 + (0,237(x - 12) - 4,000)e^{-0,038(x - 12)} & \text{dla } x \geq 12 \end{cases}$$

8.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.879	0.900	0.102	0.078	0.021	2.402
6	0.978	0.900	0.091	0.070	-0.078	-7.955
12	0.854	0.900	0.106	0.082	0.046	5.332
15	1.948	1.965	0.092	0.071	0.018	0.903
25	4.432	4.339	0.896	0.689	-0.093	-2.098
40	5.317	5.810	0.873	0.671	0.493	9.272
50	5.863	6.081	0.930	0.715	0.218	3.718
55	6.270	6.108	1.030	0.791	-0.162	-2.581
60	5.851	6.090	0.867	0.666	0.239	4.088
65	6.298	6.042	0.680	0.523	-0.255	-4.053
75	5.626	5.898	0.464	0.357	0.272	4.836
100	5.663	5.495	0.927	0.712	-0.168	-2.973

8.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

R = 0,995

9. PRÓBA Y9

9.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.94	0.79	0.99	0.83	0.97	0.96	1.03	0.79	0.93	
x= 6									
y= 0.79	0.83	1.06	1.03	0.81	0.93	0.98	0.81	0.73	
x= 12									
y= 0.99	0.82	0.94	0.93	0.87	0.99	0.84	0.97	1.13	
x= 15									
y= 1.24	1.19	0.98	1.18	1.21	1.19	1.21	1.25	1.19	
x= 25									
y= 4.12	3.36	3.71	3.59	3.95	3.42	3.06	3.88	3.35	
x= 40									
y= 5.58	5.51	4.89	3.39	5.58	5.32	4.85	3.71	3.70	
x= 55									
y= 3.82	6.76	5.71	6.47	6.17	4.53	4.39	7.14	4.45	
x= 60									
y= 5.49	5.28	4.12	4.94	5.23	4.79	6.27	4.42	6.21	
x= 65									
y= 4.53	6.52	4.01	5.84	4.90	6.21	6.65	6.59	5.06	
x= 70									
y= 4.91	4.25	5.41	6.03	4.96	5.28	5.74	4.82	5.21	
x= 80									
y= 5.22	4.71	5.29	5.26	5.23	4.33	4.68	5.83	5.21	
x= 100									
y= 5.13	5.41	5.03	4.83	5.68	5.91	4.78	4.47	5.61	

9.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 14 \\ 4,800 + (0,166(x-14) - 3,900)e^{-0,039(x-14)} & \text{dla } x \geq 14 \end{cases}$$

9.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta \hat{y}$	$\Delta \hat{y}[\%]$
0	0.914	0.900	0.089	0.068	-0.014	-1.580
6	0.886	0.900	0.117	0.090	0.014	1.631
12	0.942	0.900	0.094	0.073	-0.042	-4.481
15	1.182	1.209	0.079	0.061	0.027	2.250
25	3.604	3.449	0.340	0.262	-0.155	-4.299
40	4.726	4.951	0.890	0.684	0.225	4.769
55	5.493	5.387	1.215	0.934	-0.106	-1.930
60	5.194	5.421	0.730	0.561	0.227	4.367
65	5.590	5.425	0.988	0.760	-0.165	-2.956
70	5.179	5.408	0.526	0.405	0.229	4.415
80	5.084	5.338	0.441	0.339	0.253	4.985
100	5.206	5.163	0.478	0.367	-0.043	-0.826

9.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,997$$

10. PRÓBA Y10

10.1. Wyniki pomiarów

x= 0								
y= 0.76	0.84	0.91	0.67	0.85	0.92	0.76	0.82	0.63
x= 6								
y= 0.84	0.76	0.84	1.06	0.79	1.11	1.22	0.94	1.01
x= 9								
y= 0.72	0.96	0.93	0.85	0.96	0.95	0.79	0.89	0.96
x= 12								
y= 1.94	1.92	1.78	2.14	2.11	1.69	2.01	1.96	1.57
x= 20								
y= 4.89	3.68	3.78	2.79	4.11	4.44	4.18	4.03	3.45
x= 30								
y= 6.61	5.46	4.99	6.04	5.72	6.44	6.03	6.31	6.16
x= 40								
y= 6.12	5.81	6.55	5.83	5.08	6.14	5.96	6.31	5.83
x= 45								
y= 7.21	6.09	6.39	4.66	7.21	6.48	6.49	6.78	6.93
x= 50								
y= 6.86	3.89	6.72	5.63	7.19	5.67	6.31	5.44	5.92
x= 60								
y= 5.38	7.25	6.08	7.93	6.87	7.06	5.31	5.14	5.61
x= 75								
y= 5.67	5.98	5.26	5.01	5.81	5.91	7.14	5.22	5.48
x= 100								
y= 5.25	5.39	6.11	7.51	5.47	5.60	6.61	4.73	4.45

10.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 10 \\ 5,200 + (0,279(x-10) - 4,300)e^{-0,046(x-10)} & \text{dla } x \geq 10 \end{cases}$$

10.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.796	0.900	0.100	0.077	0.104	13.128
6	0.952	0.900	0.158	0.122	-0.052	-5.484
9	0.890	0.900	0.087	0.067	0.010	1.124
12	1.902	1.787	0.189	0.146	-0.115	-6.062
20	3.928	4.247	0.602	0.463	0.319	8.121
30	5.973	5.710	0.509	0.391	-0.263	-4.407
40	5.959	6.224	0.412	0.317	0.265	4.448
45	6.471	6.292	0.777	0.597	-0.179	-2.762
50	5.959	6.289	0.986	0.758	0.331	5.548
60	6.292	6.167	1.010	0.776	-0.125	-1.982
75	5.720	5.896	0.628	0.483	0.176	3.072
100	5.680	5.531	0.944	0.726	-0.149	-2.617

10.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,996$$

11. PRÓBA Y11

11.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.87	0.88	0.94	1.03	0.97	0.73	1.07	0.94	0.93	
x= 6									
y= 0.74	0.89	0.76	0.83	0.87	0.93	0.80	0.81	0.96	
x= 9									
y= 0.89	0.92	0.80	0.89	0.75	0.73	0.80	0.71	0.90	
x= 12									
y= 0.96	1.03	0.94	1.02	0.89	0.81	0.72	0.81	0.84	
x= 20									
y= 2.97	2.72	2.98	2.71	2.56	2.73	2.91	2.87	2.56	
x= 35									
y= 4.30	5.21	4.49	5.22	4.67	4.84	4.86	4.87	4.74	
x= 45									
y= 3.84	7.01	5.94	6.53	5.79	4.17	7.53	6.96	4.94	
x= 50									
y= 5.33	5.99	5.12	5.91	7.27	5.49	6.02	5.01	5.34	
x= 60									
y= 5.51	5.48	4.81	4.53	5.01	6.34	5.31	5.05	7.19	
x= 65									
y= 5.16	6.08	5.97	6.05	5.83	6.47	5.88	5.69	5.63	
x= 75									
y= 6.14	5.08	5.29	5.83	5.23	5.75	4.32	5.81	4.55	
x= 100									
y= 5.42	4.59	5.01	4.71	5.42	4.31	6.67	5.29	5.86	

11.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 13 \\ 4,200 + (0,226(x-13) - 3,300)e^{-0,033(x-13)} & \text{dla } x \geq 13 \end{cases}$$

11.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.929	0.900	0.098	0.076	-0.029	-3.110
6	0.843	0.900	0.075	0.058	0.057	6.719
9	0.821	0.900	0.081	0.062	0.079	9.608
12	0.891	0.900	0.105	0.081	0.009	0.998
20	2.779	2.836	0.162	0.124	0.057	2.068
35	4.800	5.009	0.300	0.231	0.209	4.354
45	5.857	5.568	1.302	1.001	-0.289	-4.934
50	5.720	5.693	0.691	0.531	-0.027	-0.473
60	5.470	5.753	0.825	0.634	0.283	5.165
65	5.862	5.720	0.361	0.277	-0.143	-2.434
75	5.333	5.585	0.614	0.472	0.251	4.710
100	5.253	5.127	0.717	0.551	-0.127	-2.409

11.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,997$$

12. PRÓBA Y12.

12.1. Wyniki pomiarów

x= 0								
y= 1.05	0.99	0.98	0.68	0.59	0.91	0.62	0.64	0.85
x= 9								
y= 0.93	1.01	0.94	0.92	0.77	0.97	1.02	0.93	0.95
x= 12								
y= 0.92	0.80	0.87	0.84	0.77	0.96	0.91	0.99	0.84
x= 15								
y= 0.84	0.86	0.99	1.02	0.92	0.90	0.92	0.85	0.87
x= 20								
y= 2.43	2.36	1.94	2.34	2.05	2.06	2.28	2.12	2.05
x= 35								
y= 4.34	3.61	4.36	3.98	3.51	3.66	4.09	3.76	4.07
x= 50								
y= 4.87	4.44	4.12	4.01	4.41	4.76	5.22	5.17	4.70
x= 60								
y= 4.75	4.59	5.59	5.04	4.99	4.92	5.41	4.27	4.39
x= 65								
y= 5.98	4.44	6.23	5.65	4.98	4.93	4.99	4.79	4.21
x= 70								
y= 3.89	4.19	4.52	5.15	3.78	5.75	6.98	4.37	5.05
x= 80								
y= 5.89	5.80	5.35	4.62	5.52	5.39	5.27	5.49	3.52
x= 100								
y= 4.14	5.41	5.18	4.62	4.06	3.87	4.99	4.93	4.35

12.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 15 \\ 4,200 + (0,155(x-15) - 3,300)e^{-0,034(x-15)} & \text{dla } x \geq 15 \end{cases}$$

12.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}\{ \%$
0	0.812	0.900	0.181	0.139	0.088	10.807
9	0.938	0.900	0.072	0.056	-0.038	-4.028
12	0.878	0.900	0.073	0.056	0.022	2.532
15	0.908	0.900	0.063	0.048	-0.008	-0.857
20	2.181	2.070	0.173	0.133	-0.111	-5.106
35	3.931	4.099	0.313	0.240	0.168	4.263
50	4.633	4.846	0.425	0.327	0.213	4.600
60	4.883	4.996	0.438	0.337	0.112	2.302
65	5.133	5.013	0.682	0.524	-0.120	-2.345
70	4.853	5.005	1.020	0.784	0.152	3.131
80	5.206	4.943	0.728	0.560	-0.262	-5.039
100	4.617	4.749	0.542	0.417	0.132	2.862

12.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,997$$

13. PRÓBA Y13

13.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.85	1.01	1.09	0.82	1.04	0.85	0.98	1.02	0.81	
x= 6									
y= 0.86	0.56	0.86	1.09	0.83	0.90	0.72	0.77	0.63	
x= 12									
y= 0.86	0.73	0.83	1.11	0.93	0.80	0.86	0.93	0.81	
x= 15									
y= 2.06	1.77	1.86	2.12	1.56	2.30	1.74	2.22	2.02	
x= 30									
y= 5.30	4.02	3.91	4.12	4.37	4.54	4.32	4.44	5.16	
x= 45									
y= 5.24	3.86	5.58	5.49	5.18	5.87	6.72	5.76	5.88	
x= 50									
y= 6.42	6.17	5.02	7.28	5.20	6.66	5.54	6.21	5.35	
x= 55									
y= 4.84	4.88	5.71	4.99	6.24	6.35	5.32	5.61	5.52	
x= 60									
y= 5.15	5.89	4.73	6.51	6.72	7.43	6.37	6.86	3.72	
x= 70									
y= 5.66	4.18	5.58	5.74	5.33	5.38	6.36	4.92	5.21	
x= 85									
y= 5.30	6.45	5.49	5.19	5.01	5.48	4.41	5.37	5.38	
x= 100									
y= 5.34	5.36	4.96	5.69	3.22	5.20	4.73	5.51	5.58	

13.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 12 \\ 4,000 + (0,247(x-12) - 3,100)e^{-0,034(x-12)} & \text{dla } x \geq 12 \end{cases}$$

13.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	\hat{y}	$\hat{y}[\%]$
0	0.941	0.900	0.108	0.083	-0.041	-4.368
6	0.802	0.900	0.157	0.120	0.098	12.188
12	0.873	0.900	0.109	0.084	0.027	3.053
15	1.961	1.870	0.244	0.188	-0.091	-4.653
30	4.464	4.730	0.480	0.369	0.265	5.946
45	5.509	5.645	0.767	0.589	0.136	2.466
50	5.983	5.727	0.755	0.580	-0.256	-4.286
55	5.496	5.743	0.552	0.424	0.248	4.506
60	5.931	5.712	1.183	0.910	-0.219	-3.692
70	5.373	5.562	0.601	0.462	0.189	3.519
85	5.342	5.248	0.533	0.410	-0.094	-1.766
100	5.066	4.935	0.755	0.580	-0.130	-2.572

13.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,997$$

14. PRÓBA Y14

14.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.71	0.70	0.97	0.89	0.85	0.74	0.73	0.96	0.78	
x= 9									
y= 0.96	1.08	1.14	0.93	0.89	1.14	0.89	0.65	0.88	
x= 15									
y= 1.04	1.00	1.05	0.89	0.88	0.90	0.80	0.95	0.96	
x= 20									
y= 1.71	1.84	1.99	2.04	1.98	2.03	1.77	1.73	1.72	
x= 35									
y= 3.95	4.04	3.85	4.03	3.94	4.09	3.75	3.73	3.26	
x= 50									
y= 4.69	5.54	6.61	5.99	5.74	6.16	4.08	4.86	4.12	
x= 60									
y= 5.27	4.56	5.16	4.99	5.23	5.60	4.69	5.21	5.30	
x= 65									
y= 4.12	4.82	4.91	4.14	6.21	4.53	5.47	4.28	6.41	
x= 70									
y= 5.78	5.08	5.89	4.17	6.04	5.24	4.91	4.66	5.07	
x= 80									
y= 4.92	5.26	4.66	3.82	5.02	4.29	5.03	4.69	4.64	
x= 90									
y= 5.64	4.61	3.32	3.73	5.17	3.51	4.54	5.18	4.39	
x= 100									
y= 5.16	4.27	4.42	4.39	4.11	4.95	4.56	5.03	4.39	

14.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 15 \\ 2,500 + (0,201(x-15) - 1,600)e^{-0,024(x-15)} & \text{dla } x \geq 15 \end{cases}$$

14.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.814	0.900	0.106	0.082	0.086	10.505
9	0.951	0.900	0.155	0.119	-0.051	-5.374
15	0.941	0.900	0.082	0.063	-0.041	-4.368
20	1.868	1.972	0.141	0.109	0.105	5.595
35	3.849	3.997	0.254	0.195	0.149	3.860
50	5.310	4.846	0.910	0.700	-0.464	-8.732
60	5.112	5.028	0.321	0.246	-0.084	-1.642
65	4.988	5.045	0.864	0.664	0.057	1.149
70	5.204	5.026	0.611	0.470	-0.179	-3.433
80	4.703	4.909	0.436	0.335	0.206	4.377
90	4.454	4.727	0.805	0.619	0.273	6.128
100	4.587	4.513	0.369	0.284	-0.073	-1.595

14.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

R = 0,994

15. PRÓBA Y15

15.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.67	0.87	0.96	0.98	1.04	1.08	1.12	0.86	0.97	
x= 9									
y= 0.89	0.84	0.90	0.71	0.87	0.89	0.76	0.88	0.87	
x= 15									
y= 0.72	0.96	0.99	0.98	0.97	1.03	0.77	0.73	0.99	
x= 20									
y= 1.33	1.31	1.09	1.24	1.63	1.58	1.09	1.60	1.32	
x= 40									
y= 3.55	3.34	3.57	3.59	3.76	3.69	4.11	3.43	4.01	
x= 60									
y= 4.06	4.21	4.80	3.85	3.61	3.84	3.78	4.19	4.67	
x= 65									
y= 4.79	4.21	4.55	4.04	3.66	4.64	3.63	4.15	4.07	
x= 70									
y= 4.70	4.19	4.56	3.84	4.46	4.93	4.19	4.42	4.06	
x= 75									
y= 4.19	4.37	4.26	4.98	4.59	3.74	3.59	3.39	3.36	
x= 80									
y= 3.99	5.31	5.28	3.84	3.02	4.75	4.68	5.13	3.76	
x= 90									
y= 4.21	4.26	3.75	3.22	4.16	4.25	3.74	4.11	4.39	
x= 100									
y= 3.62	3.70	4.66	3.71	3.98	3.34	4.71	4.18	4.68	

15.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 17 \\ 2,000 + (0,153(x-17) - 1,100)e^{-0,021(x-17)} & \text{dla } x \geq 17 \end{cases}$$

15.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}(\%)$
0	0.950	0.900	0.136	0.105	-0.050	-5.263
9	0.846	0.900	0.066	0.051	0.054	6.439
15	0.904	0.900	0.126	0.096	-0.004	-0.491
20	1.354	1.398	0.207	0.159	0.044	3.226
40	3.672	3.492	0.254	0.195	-0.180	-4.898
60	4.112	4.221	0.404	0.311	0.109	2.643
65	4.193	4.279	0.407	0.313	0.085	2.037
70	4.372	4.303	0.337	0.259	-0.069	-1.584
75	4.052	4.300	0.564	0.433	0.247	6.108
80	4.418	4.274	0.801	0.615	-0.144	-3.249
90	4.010	4.174	0.371	0.285	0.164	4.084
100	4.064	4.030	0.519	0.399	-0.035	-0.853

15.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

R = 0,997

16. PRÓBA Y16

16.1. Wyniki pomiarów

x= 0								
y= 0.61	0.92	0.69	0.90	0.79	0.91	0.89	0.82	0.72
x= 6								
y= 1.04	0.94	0.90	0.92	0.89	0.91	0.86	1.06	0.94
x= 12								
y= 0.88	0.86	1.03	0.89	0.97	0.85	0.88	0.84	0.86
x= 15								
y= 0.92	1.14	1.21	1.20	1.08	1.12	0.95	1.15	0.95
x= 20								
y= 1.98	1.69	1.93	2.02	2.32	1.88	1.92	2.08	2.24
x= 35								
y= 2.75	3.69	4.15	2.49	4.02	3.66	2.99	3.60	5.21
x= 50								
y= 4.98	4.51	5.28	5.12	5.01	4.49	4.97	4.34	5.04
x= 60								
y= 3.87	5.12	5.68	3.69	3.41	4.72	5.64	5.68	5.17
x= 65								
y= 4.81	4.04	6.28	5.93	5.10	5.42	4.83	4.89	3.92
x= 70								
y= 4.69	6.12	5.63	4.85	5.33	5.82	4.98	4.55	4.92
x= 75								
y= 3.92	4.24	4.76	5.16	3.72	5.08	3.54	5.79	5.82
x= 100								
y= 5.09	5.76	5.07	5.52	4.29	3.20	5.11	4.02	3.51

16.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 14 \\ 1,230 + (0,190(x-14) - 0,330)e^{-0,018(x-14)} & \text{dla } x \geq 14 \end{cases}$$

16.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.806	0.900	0.111	0.086	0.094	11.724
6	0.940	0.900	0.067	0.052	-0.040	-4.255
12	0.896	0.900	0.063	0.048	0.004	0.496
15	1.080	1.092	0.112	0.086	0.012	1.157
20	2.007	1.957	0.190	0.146	-0.050	-2.471
35	3.618	3.738	0.822	0.632	0.120	3.322
50	4.860	4.635	0.327	0.251	-0.225	-4.623
60	4.776	4.905	0.903	0.694	0.129	2.700
65	5.024	4.968	0.779	0.598	-0.057	-1.131
70	5.210	4.993	0.544	0.418	-0.217	-4.172
75	4.670	4.986	0.860	0.661	0.316	6.759
100	4.619	4.635	0.901	0.692	0.016	0.346

16.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,997$$

17. PRÓBA Y17

17.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.79	0.71	0.82	0.87	0.81	0.96	0.99	0.96	0.90	
x= 6									
y= 0.99	0.86	0.95	1.14	0.88	0.94	0.98	0.94	0.91	
x= 12									
y= 0.92	0.83	0.96	0.94	0.88	0.90	0.84	0.92	0.80	
x= 15									
y= 1.01	1.04	0.86	0.83	0.95	0.99	1.06	0.82	0.90	
x= 20									
y= 1.38	1.15	1.25	1.33	1.45	1.26	1.27	1.44	1.36	
x= 35									
y= 2.27	2.08	2.93	2.17	2.97	2.26	2.41	3.01	2.38	
x= 50									
y= 4.23	3.69	3.65	3.81	4.09	3.41	3.63	3.31	3.24	
x= 65									
y= 4.11	2.29	3.68	2.84	3.97	3.85	3.99	3.34	4.87	
x= 75									
y= 4.40	4.24	4.04	3.27	3.88	3.83	3.91	3.21	3.79	
x= 80									
y= 4.60	4.77	4.11	3.96	4.11	3.91	4.19	3.58	4.47	
x= 85									
y= 3.94	4.31	3.51	4.92	4.83	3.86	3.89	2.61	3.52	
x= 100									
y= 3.14	3.86	3.98	3.80	4.03	3.52	3.09	4.36	4.04	

17.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 17 \\ 1,200 + (0,128(x-17) - 0,300)e^{-0,016(x-17)} & \text{dla } x \geq 17 \end{cases}$$

17.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.868	0.900	0.093	0.072	0.032	3.713
6	0.954	0.900	0.082	0.063	-0.054	-5.704
12	0.888	0.900	0.054	0.042	0.012	1.377
15	0.940	0.900	0.091	0.070	-0.040	-4.255
20	1.321	1.280	0.098	0.075	-0.041	-3.107
35	2.498	2.703	0.368	0.283	0.205	8.197
50	3.673	3.514	0.334	0.257	-0.159	-4.329
65	3.660	3.911	0.755	0.580	0.251	6.865
75	3.841	4.016	0.394	0.303	0.175	4.564
80	4.189	4.033	0.371	0.285	-0.155	-3.711
85	3.932	4.031	0.710	0.545	0.099	2.518
100	3.758	3.936	0.428	0.329	0.178	4.741

17.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,995$$

18. PRÓBA Y18

18.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.71	0.86	0.83	0.78	0.87	0.96	0.79	0.93	0.92	
x= 6									
y= 0.99	1.02	0.94	0.90	0.94	0.81	0.99	0.82	0.93	
x= 12									
y= 0.93	1.09	0.79	0.81	0.75	0.86	0.73	0.77	0.90	
x= 15									
y= 0.93	0.90	0.93	1.16	0.85	1.03	1.08	0.72	1.01	
x= 20									
y= 1.14	1.02	0.91	0.95	1.02	0.98	0.95	0.94	1.09	
x= 35									
y= 1.87	1.92	1.36	1.45	1.65	1.69	1.66	1.24	2.16	
x= 50									
y= 2.89	2.63	2.41	2.53	2.06	2.21	2.36	2.98	2.36	
x= 65									
y= 2.43	2.46	2.25	3.09	2.37	2.49	2.68	2.35	2.44	
x= 75									
y= 2.39	2.62	3.51	2.79	2.09	3.06	3.77	3.55	3.52	
x= 85									
y= 3.30	2.19	2.14	1.99	3.38	2.52	2.23	3.19	2.26	
x= 90									
y= 3.10	3.06	2.71	2.78	3.31	3.11	2.43	2.77	3.24	
x= 100									
y= 2.26	2.64	3.03	2.95	2.36	2.41	2.57	2.90	2.88	

18.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = \begin{cases} 0,9 & \text{dla } x < 19 \\ 1,000 + (0,073(x-19) - 0,100)e^{-0,015(x-19)} & \text{dla } x \geq 19 \end{cases}$$

18.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0,5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.850	0.900	0.081	0.062	0.050	5.882
6	0.927	0.900	0.073	0.056	-0.027	-2.878
12	0.848	0.900	0.113	0.087	0.052	6.160
15	0.957	0.900	0.131	0.101	-0.057	-5.923
20	1.000	0.973	0.075	0.058	-0.027	-2.660
35	1.667	1.840	0.290	0.223	0.173	10.407
50	2.492	2.359	0.301	0.231	-0.134	-5.359
65	2.507	2.634	0.248	0.191	0.127	5.085
75	3.033	2.722	0.592	0.455	-0.312	-10.275
85	2.578	2.753	0.554	0.426	0.175	6.801
90	2.946	2.752	0.288	0.221	-0.193	-6.563
100	2.667	2.725	0.285	0.219	0.058	2.179

18.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,986$$

19. PRÓBA Y19

19.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y=	1.03	0.90	0.95	0.99	0.69	0.92	0.89	1.04	0.93
x= 3									
y=	4.36	3.98	3.86	4.43	4.01	4.58	4.27	4.11	4.62
x= 6									
y=	4.09	5.93	5.49	5.19	5.31	4.91	4.57	5.61	5.30
x= 9									
y=	4.79	5.18	5.09	4.97	5.31	4.91	4.54	4.59	4.19
x= 12									
y=	5.57	4.71	5.64	5.05	4.78	4.89	5.19	5.61	5.02
x= 18									
y=	3.96	4.52	5.06	4.17	3.97	4.78	5.21	5.39	4.92
x= 25									
y=	5.84	4.46	4.86	5.64	5.72	5.19	3.78	4.15	5.23
x= 35									
y=	5.52	5.40	3.13	4.07	4.42	4.53	4.37	4.01	4.61
x= 50									
y=	6.02	4.01	4.21	4.43	5.92	5.62	4.81	5.33	5.49
x= 75									
y=	5.81	4.18	5.19	5.58	5.63	4.78	4.46	5.33	4.17
x= 100									
y=	4.97	5.25	3.76	5.14	4.73	5.21	4.95	4.15	3.62

19.2. Model analityczny

$$\hat{y}(x) = 4,890 + (0,150x - 3,963)e^{-0,650x}$$

10.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta\hat{y}$	$\Delta\hat{y}[\%]$
0	0.927	0.927	0.104	0.080	0.000	0.036
3	4.247	4.390	0.272	0.209	0.144	3.380
6	5.156	4.828	0.559	0.430	-0.328	-6.353
9	4.841	4.882	0.353	0.272	0.041	0.854
12	5.162	4.889	0.363	0.279	-0.273	-5.291
18	4.664	4.890	0.537	0.412	0.226	4.835
25	4.986	4.890	0.728	0.560	-0.096	-1.917
35	4.451	4.890	0.722	0.555	0.439	9.860
50	5.093	4.890	0.751	0.577	-0.203	-3.992
75	5.014	4.890	0.636	0.489	-0.124	-2.482
100	4.642	4.890	0.634	0.487	0.248	5.337

19.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,980$$

20. PRÓBA Y20

20.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.94	1.01	0.89	0.95	1.07	1.12	1.09	0.91	0.85	
x= 3									
y= 3.76	3.16	3.19	3.20	3.13	3.79	3.02	3.19	3.27	
x= 6									
y= 4.56	4.90	4.46	3.99	4.32	4.54	4.82	3.56	4.42	
x= 9									
y= 4.94	4.26	4.93	4.65	3.71	4.29	5.57	4.53	4.45	
x= 12									
y= 4.55	4.76	5.48	4.43	4.67	5.06	5.29	4.11	4.82	
x= 18									
y= 4.98	4.24	4.58	4.77	5.24	4.15	5.13	4.81	4.27	
x= 25									
y= 4.75	4.39	3.52	4.26	4.98	5.25	5.27	5.11	5.63	
x= 35									
y= 5.82	3.60	5.41	4.51	5.37	5.71	5.75	5.32	5.36	
x= 50									
y= 5.46	4.52	5.09	4.71	4.58	4.07	4.41	4.08	4.92	
x= 75									
y= 5.62	4.99	5.85	4.48	4.98	3.83	4.64	4.92	6.28	
x= 100									
y= 5.25	3.94	5.51	4.59	5.13	5.18	4.58	4.27	5.67	

20.2. Model analityczny

$$y(x) = 4,872 + (0,080x - 3,891)e^{-0,300x}$$

20.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta \hat{y}$	$\Delta \hat{y}[\%]$
0	0.981	0.981	0.096	0.073	-0.000	-0.011
3	3.301	3.388	0.277	0.213	0.087	2.620
6	4.397	4.308	0.412	0.316	-0.089	-2.013
9	4.592	4.659	0.524	0.403	0.067	1.452
12	4.797	4.792	0.428	0.329	-0.005	-0.099
18	4.686	4.861	0.401	0.308	0.175	3.743
25	4.796	4.871	0.646	0.497	0.075	1.572
35	5.206	4.872	0.716	0.550	-0.334	-6.408
50	4.649	4.872	0.456	0.351	0.223	4.799
75	5.066	4.872	0.749	0.575	-0.194	-3.821
100	4.902	4.872	0.585	0.450	-0.030	-0.617

20.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,991$$

21. PRÓBA Y21

21.1. Wyniki pomiarów

x= 0									
y= 0.84	1.02	0.99	0.78	0.87	0.96	0.83	1.01	0.82	
x= 3									
y= 3.06	2.21	2.69	2.61	2.76	3.11	2.84	2.50	3.07	
x= 6									
y= 4.11	3.42	3.93	3.46	3.94	3.28	3.86	4.13	4.09	
x= 9									
y= 4.72	4.48	4.43	5.75	4.18	4.26	4.37	4.54	5.39	
x= 12									
y= 4.02	4.71	5.00	5.36	5.82	5.03	5.11	4.74	4.62	
x= 18									
y= 4.93	4.30	4.57	5.92	4.52	5.98	5.35	5.84	5.01	
x= 25									
y= 4.37	5.72	4.68	5.35	4.59	4.77	4.28	5.54	5.15	
x= 35									
y= 4.95	5.38	3.42	5.47	4.66	6.05	4.13	4.53	5.87	
x= 50									
y= 6.30	5.38	4.99	4.66	4.54	5.69	5.38	4.60	5.86	
x= 75									
y= 4.84	4.57	5.05	4.43	5.07	5.36	4.18	6.91	5.12	
x= 100									
y= 4.81	5.58	4.53	4.27	4.66	5.63	4.24	5.61	4.02	

21.2. Model analityczny

$$y(x) = 5,066 + (0,050x - 4,164)e^{-0,200x}$$

21.3. Tabela wyników obliczeń

x	\bar{y}	\hat{y}	s	0.5pu	$\Delta \hat{y}$	$\Delta \hat{y}[\%]$
0	0.902	0.902	0.092	0.071	-0.000	-0.025
3	2.761	2.863	0.298	0.229	0.102	3.693
6	3.802	3.902	0.328	0.252	0.100	2.629
9	4.680	4.452	0.536	0.412	-0.228	-4.870
12	4.934	4.743	0.504	0.387	-0.192	-3.886
18	5.158	4.977	0.644	0.495	-0.181	-3.509
25	4.939	5.046	0.520	0.399	0.107	2.176
35	4.940	5.064	0.850	0.654	0.124	2.506
50	5.267	5.066	0.617	0.474	-0.201	-3.812
75	5.059	5.066	0.789	0.606	0.007	0.141
100	4.817	5.066	0.637	0.490	0.249	5.176

21.4. Współczynnik korelacji krzywoliniowej

$$R = 0,992$$

MODYFIKACJA ADHEZYJNYCH WŁAŚCIWOŚCI WARSTWY WIERZCHNIEJ
FOLII POLIETYLENOWEJ METODĄ WYŁADOWAŃ NIEZUPEŁNYCH

S t r e s z c z e n i e

Przedstawiono analizę dotychczasowego stanu wiedzy z zakresu modyfikacji (aktywacji) warstwy wierzchniej folii polietylenowej, której celem była poprawa właściwości adhezyjnych tej folii. Skoncentrowano się głównie na metodzie wyładowań niezupełnych (koronowych). Zaobserwowano istnienie nieściśłości i niezgodności w publikowanych pracach. Przeprowadzono badania, których głównym celem było określenie związków między parametrami termodynamicznymi warstwy wierzchniej modyfikowanej folii (kąt zwilżania, swobodna energia powierzchniowa), adhezji między tą folią a klejami epoksydowymi oraz poliuretanowymi i energią aktywacji. Badano również wpływ prędkości przesuwu folii podczas aktywacji i szerokości elektrody wysokiego napięcia na adhezję. Określono wpływ na adhezję środka poślizgowego (amidu kwasu oleinowego) w polietylenie, z jakiego wytłaczano folię. Dokonano oceny zmian geometrycznych i chemicznych warstwy wierzchniej folii pod wpływem wyładowań niezupełnych. Sformułowano zależności (modele) opisujące związki ilościowe między energią wyładowań niezupełnych i adhezją. Zauważono, że podobieństwa między zmianami swobodnej energii powierzchniowej i adhezji występują w tym przedziale energii wyładowań niezupełnych, w którym następuje wzrost adhezji. Powołując się na teorię słabej warstwy granicznej, przedstawiono próbę wyjaśnienia różnic adhezji w układach z folią z polietylenu zawierającego środek poślizgowy i w układach z folią z polietylenu nie zawierającego tego środka. Wskazano, że ze względu na brak dostrzegalnych zmian chropowatości powierzchni folii polietylenowej pod wpływem aktywacji brak jest podstaw do przyjmowania mechanicznej teorii adhezji do interpretacji przyczyn wzrostu adhezji w układach z aktywowaną folią.

МОДИФИКАЦИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ
ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЁНКИ МЕТОДОМ ЧАСТИЧНОГО РАЗРЯДА

Р е з ю м е

Представлен анализ современного уровня знаний в области методов модификации (активации) поверхностных слоев плёнки из ПЭВД, проводимой для улучшения их адгезионных свойств, а главным образом, обработки её коронным разрядом. В опубликованных работах обнаружен ряд спорных вопросов и противоречий. Проведены исследования, основной целью которых было определение зависимостей между термодинамическими параметрами поверхностного слоя активированных плёнок (углы смачивания, свободная поверхностная энергия), адгезией этой плёнки к эпоксидным и полиуретановым клеям и энергией активации. Исследовано также влияние скорости передвижения плёнки во время обработки её коронным разрядом и ширины электрода высокого напряжения на адгезию. Определено влияние на адгезию смазывающего агента (амид олеиновой кислоты), содержащегося в композиции ПЭВД, из которого экструдировалась плёнка. Проведена оценка структурных и химических изменений поверхностного слоя плёнки под воздействием коронного разряда. Сформулированы зависимости (модели), описывающие количественные связи между энергией коронного разряда и адгезией. Установлено, что сходство между изменениями свободной поверхностной энергии и адгезии выступает только в тех пределах энергии коронного разряда, в которых наступает увеличение адгезии. На основании теории слабого пограничного слоя сделана попытка объяснить разницу между адгезией плёнки из ПЭВД, содержащего смазывающий агент и плёнки из ПЭВД, не содержащего этого компонента. Указано, что из-за отсутствия заметных изменений шероховатости под воздействием коронного разряда нет оснований принимать механическую теорию адгезии для интерпретации причин увеличения адгезии активированной плёнки.

MODIFICATION OF THE ADHESIVE PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILM
SURFACE LAYER BY PARTIAL DISCHARGE TECHNIQUE

S u m m a r y

An analysis of the actual state of knowledge mainly concerning the corona treatment of polyethylene film surface layer for improvement of the adhesive properties of LDPE film has been presented. Much controversy and inconsistency was found in the works previously published. The relationship between the thermodynamic parameters of the treated LDPE film surface layer (contact angles, surface free energy), the bond strength of epoxy and polyurethane adhesives to that film and the energy of corona treatment has been studied. The effect of LDPE film running speed during treatment and discharge width on adhesive bond has been studied as well. The influence of slip agent (oleamide) applied to the LDPE film compound on the adhesion has been determined. Structural and chemical changes in the surface layer due to the corona treatment have been estimated. Quantitative relationships (model) between the corona treatment energy and adhesion have been formulated. It was found that correlation between surface free energy changes and adhesive forces occur only in that interval of discharge energy values in which the adhesion increases. Referring to the weak boundary layer theory an attempt to explain the differences in adhesion between LDPE films without slip agent has been done. It has been suggested that owing to the lack of appreciable changes in the LDPE film surface roughness due to the corona treatment, there is no reason to accept the mechanical bound theory to explain the improvement in the adhesion properties of treated LDPE films.

