

# OZONOWANIE, JAKO EFEKTYWNA I EKOLOGICZNA METODA KSZTAŁTOWANIA STANU ENERGETYCZNEGO WARSTWY WIERZCHNIEJ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Mariusz KLONICA, Józef KUCZMASZEWSKI

**Streszczenie:** Stan energetyczny warstwy wierzchniej materiałów jest szczególnie ważny w tych technologiach, w których adhezja odgrywa dominującą lub znaczącą rolę. Dotyczy to takich technologii, jak klejenie, uszczelnianie, malowanie, drukowanie, produkcja laminatów i innych. Klasyczne technologie aktywowania energetycznego warstwy wierzchniej (miarą tego aktywowania jest wartość swobodnej energii powierzchniowej) oparte są z reguły o metody chemiczne lub elektrochemiczne. Kąpiele, jakie stosowane są do tych technologii są kosztowne w użyciu, a same technologie trudne do stosowania. W pracy podjęto próbę wykorzystania ozonowania jako ekologicznej i efektywnej metody kształtowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych materiałów polimerowych, w miejsce szkodliwych dla środowiska i kosztowych technologii klasycznych.

**Słowa kluczowe:** ozonowanie, swobodna energia powierzchniowa, warstwa wierzchnia, materiały polimerowe, stan energetyczny.

## 1. Wstęp

Adhezja jest złożonym zjawiskiem powierzchniowym i ciągle jest badana w różnych ośrodkach naukowych. Ma ona bardzo ważne znaczenie w technice. Wiele technologii opartych jest o to zjawisko, a także wiele zjawisk, takich jak tarcie, zużycie, procesy flotacji jest interpretowanych w oparciu o teorię adhezji. Najczęściej w procesach technologicznych, w których znaczenie adhezji jest dominujące lub znaczące, zależy nam na poprawie zdolności do adhezyjnego łączenia przylegających do siebie elementów lub substancji. W tym celu badane są i stosowane różne technologie kształtujące odpowiedni stan energetyczny warstwy wierzchniej. Niestety większość tych technologii oparta jest na procesach chemicznego lub elektrochemicznego trawienia. Są to technologie kosztowne i z reguły uciążliwe dla środowiska. Efektem stosowania tych technologii jest najczęściej odpowiednio ukształtowana struktura tlenkowa. Tlenki są z reguły wysokoenergetyczne, czasem problemem jest jednak ich słabe związanie z podłożem. Zainteresowanie ozonowaniem jako alternatywną metodą kształtowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wynika z wysokiego stopnia reaktywności ozonu. Daje to szansę na zastąpienie uciążliwych technologii tradycyjnych nieszkodliwą dla środowiska i bardziej efektywną ekonomicznie technologią.

## 2. Wybrane metody modyfikacji warstwy wierzchniej

Właściwości fizyko–chemiczne „czystych” polimerów wymagają modyfikacji, aby spełnić wymagania eksploatacyjne. Najbardziej korzystna jest modyfikacja warstwy

wierzchniej materiału, pozostawiając niezmiennione właściwości wewnętrznej struktury polimeru [8, 25–27].

Analizując literaturę naukową warto zauważyć, pojawienie się produktu o nazwie „Synthetic Gecko” – jest to poliamid o zmodyfikowanej warstwie. Na powierzchnię poliamidu naniesiono cienką warstwę emulsji światłoczułej, a następnie poddano dalszej obróbce techniką fotolitografii. Tak zmodyfikowany poliamid [7] jest pokryty milionami maleńkich włosków w kształcie grzyba, które zapewniają przyczepność dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym (siły van der Waalsa). Na podobnej zasadzie wytwarza się polimerową taśmę samoprzylepną. Technika fotolitografii daje świetne efekty polepszając właściwości warstwy wierzchniej polimerów, ale nadal jest to metoda z udziałem różnego typu środków chemicznych, stanowiących odpady, które ciężko zutylizować.

Alternatywną metodą do litografii jest plazmowa technika nakładania antyrefleksyjnych powłok na powierzchnię PMMA (polimetakrylan metylu), która polega na trawieniu jonowym. Powłoki te są mało odporne na ścieranie, dlatego pokrywa się je hydrofobową warstwą fluoroalkilosilanową wywołującą na powierzchni efekt superhydrofobowy, tzn. koalescencję kropli wody, a następnie są usuwane z powierzchni razem z zanieczyszczeniami [11].

Podobne metody, takie jak metoda nakładania nanopowłoki typu „sol-gel” (z roztworów koloidalnych), metoda mikroreplikacji, która oparta jest na holograficznej litografii, metoda wytrawiania powierzchni plazmą argonową z udziałem 4-hydroksyazobenzenu i fluorowanymi alkoholami [17] stanowią jednak źródło substancji toksycznych w produktach ubocznych i często wymagają próżni oraz zwiększonej temperatury.

Wykorzystując promieniowanie jonizujące można w pożądany sposób modyfikować właściwości wielu polimerów. W odróżnieniu od zjawisk fotochemicznych promieniowanie jonizujące oddziałuje zawsze ze wszystkimi składnikami materiału proporcjonalnie do ich udziału elektronowego. W większości przypadków z wtórnymi efektami napromieniania są procesy sieciowania jak i degradacji, które umiejętnie wykorzystane nadają poddanemu obróbce radiacyjnej polimerowi nowe właściwości.

Metoda ta znacząco poprawia charakterystyki eksploatacyjne materiałów, przejawiające się we wzroście odporności na zużycie ściernie, obniżeniu oporów ruchu i polaryzacji powierzchni, poprawie zwilżalności i adhezji, czy wzroście stabilności termicznej i chemicznej [1].

W wyniku działania fotonów promieniowania laserowego emitowana jest mniejsza energia niż w wyniku promieniowania jonizującego. Wystarcza jednak na eliminację wodoru cząsteczkowego i wodoru atomowego z warstwy wierzchniej polimeru na skutek pękania wiązań C–H. W przypadku polimerów rozgałęzionych następuje pękanie wiązań C–C, co prowadzi do tworzenia oligomerów. Promieniowanie laserowe jest źródłem powstawania różnych wolnych rodników, które skutkuje dalszymi reakcjami w warstwie polimeru. Zjawiskiem niepożądanym jest wzrost temperatury spowodowany promieniowaniem laserowym, w wyniku którego może nastąpić proces degradacji polimeru w głębszych warstwach materiału [24].

Najbardziej obiecującą metodą wydaje się działanie ozonem wygenerowanym w reaktorach plazmowych z wyładowaniami barierowymi. Utlenianie warstwy wierzchniej materiałów polimerowych poprzez działanie ozonu przebiega według mechanizmu



gdzie: P – cząsteczka polimeru.

Ozon charakteryzuje się dużą nietrwałością i ulega rozpadowi według wzoru



gdzie:  $\text{O}\bullet$  – rodniki tlenu.

Również ze względu na swój silny charakter utleniający zachodzi reakcja



Poza ozonem i  $\text{O}\bullet$  w reakcji z warstwą wierzchnią polimeru biorą udział inne wolne rodniki (np.  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{H}$ ) powstałe w trakcie generowania ozonu i jego ciągłej reaktywności. W produktach tych reakcji występują, więc rodniki nadtlenkowe, grupy wodoronadtlenkowe, produkty rozpadu wodoronadtlenków i grupy hydroksylowe. Jednak do dziś nie są w pełni poznane mechanizmy i reakcje zachodzące na warstwie wierzchniej polimerów będących pod działaniem ozonu i wolnych rodników [16, 18–20].

W wyniku utleniania warstwy wierzchniej polimerów tworzą się w nich polarne grupy funkcyjne, które znacznie zwiększają zwilżalność a tym samym zdolności adhezyjne materiału. Obecność wspomnianych grup funkcyjnych wykorzystuje się np. w procesie metalizacji, kiedy to zwiększenie adhezji następuje w wyniku powstawania wiązań chemicznych z udziałem tych grup i metalu [13].

### 3. Metody wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej

W technologii znanych jest wiele metod określania wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i wciąż są opisywane nowe metody. Dla cieczy są to metody bezpośrednie, a dla ciał stałych są to metody pośrednie, bazujące przede wszystkim na pomiarze wartości kąta zwilżania cieczami pomiarowymi [2–6].

Jednym z parametrów zapewniającym uzyskanie skutecznego złącza jest energia adhezji, opisywana poprzez pracę niezbędną do rozdzielenia dwóch faz bez wnikania w naturę oddziaływań powodujących powstanie trwałego złącza [8–11, 21].

Jedną z najczęściej stosowanych metod do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych jest metoda pośrednia wykorzystująca pomiar kąta zwilżania. Istotę oddziaływania pomiędzy ciałem stałym i cieczą opisuje równanie Younga następującej postaci [11, 12, 20, 22, 24]

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_V \quad (4)$$

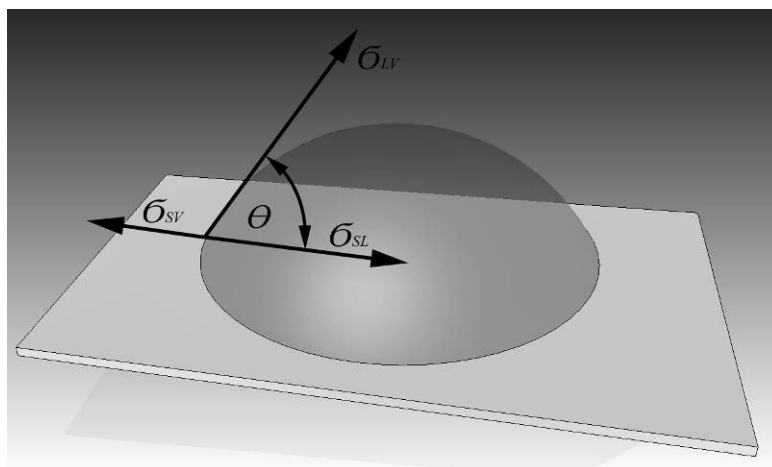
gdzie:  $\sigma_{SV}$  – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – gaz,

$\sigma_{SL}$  – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – ciecz,

$\sigma_{LV}$  – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz – gaz,

$\Theta_V$  – równowagowy kąt zwilżania.

Na rysunku 1 przedstawiono uproszczony model przedstawiający graficzną interpretację równania Younga oraz przedstawiono pomiar kąta zwilżania cieczy pomiarowej.



Rys. 1. Uproszczony model przedstawiający graficzną interpretację równania Younga oraz pomiar kąta zwilżania

Z bilansu energetycznego dla punktu równowagi trzech faz równanie to jest zapisane w postaci

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_V \quad (5)$$

gdzie: symbol  $\gamma$  oznacza swobodną energię powierzchniową, natomiast pozostałe symbole zachowują takie samo znaczenie jak w równaniu numer (4).

Metoda Owensa–Wendta [11, 20, 21] jest metodą najczęściej stosowaną do wyznaczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej na potrzeby tzw. technologii adhezyjnych. Przyjmuje się, że wartość swobodnej energii powierzchniowej jest sumą dwóch składowych: polarnej i dyspersyjnej, oraz że istnieje zależność addytywna między tymi wielkościami

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (6)$$

Do wyznaczenia składowych: polarnej i dyspersyjnej SEP, konieczna jest znajomość wartości kątów zwilżania powierzchni badanych materiałów. Do ich wyznaczenia stosuje się ciecze pomiarowe o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej oraz składowych: polarnej i dyspersyjnej. W badaniach najczęściej jako cieczy polarnej używa się wody destylowanej oraz diiodometanu jako cieczy apolarnej. Swobodną energię powierzchniową oblicza się jako sumę składowej dyspersyjnej i składowej polarnej zgodnie z równaniem (6)

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

$$(\gamma_s^p)^{0.5} = \frac{\gamma_w (\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (8)$$

gdzie:  $\gamma_s^d$  – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów,  $\gamma_s^p$  – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów,  $\gamma_d$  – swobodna energia powierzchniowa diiodometanu,  $\gamma_d^d$  – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,  $\gamma_d^p$  – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,  $\gamma_w$  – swobodna energia powierzchniowa wody,  $\gamma_w^d$  – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody,  $\gamma_w^p$  – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody,  $\Theta_d$  – kąt zwilżania diiodometanem,  $\Theta_w$  – kąt zwilżania wodą.

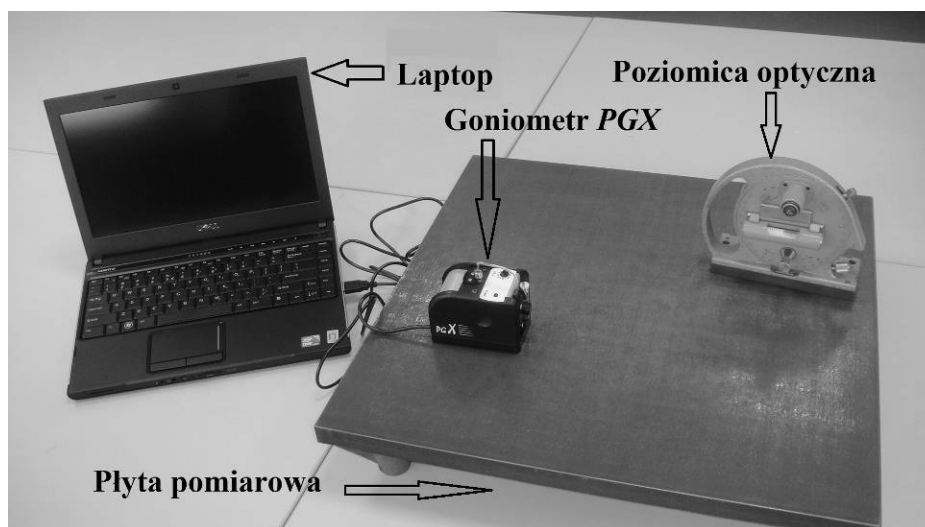
Oprócz wyżej opisanej metody można wymienić jeszcze inne metody, takie jak van Ossa–Gooda, Fowkesa, Wu oraz Neumanna [20, 21].

Z reguły, w technologii maszyn, wskazane jest uzyskanie warstwy wierzchniej o jak najwyższej wartości swobodnej energii powierzchniowej, jest to warunkiem dobrego zwilżania.

#### 4. Stanowisko badawcze

Na rysunku 2 przedstawiono stanowisko do pomiarów kątów zwilżania oraz wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej. Stanowisko pomiarowe składa się z:

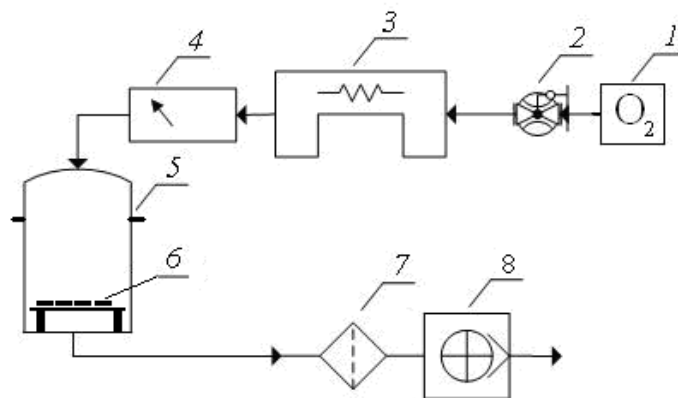
- płyty pomiarowej na której znajdowały się badane próbki,
- poziomicy optycznej służącej do sprawdzenia poziomu płyty,
- goniometru PGX, za pomocą którego dokonywano pomiarów kątów zwilżania,
- komputera wraz z oprogramowaniem.



Rys. 2. Stanowisko do pomiarów kątów zwilżania

Ciecze pomiarowe, o stałej objętości 4  $\mu\text{l}$ , służące do pomiaru kątów zwilżania na badanych powierzchniach były наносzone w sposób automatyczny przez mechanizm goniometru PGX. Dokonano pomiarów kątów zwilżania wodą destylowaną i dijdometanem. Przyjęto następujące wartości stałych swobodnych energii powierzchniowych cieczy pomiarowych oraz ich składowe polarna i dyspersyjna:  $\gamma_w=72,8$  [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\gamma_w^p=51,0$  [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\gamma_w^d=21,8$  [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\gamma_d=50,8$  [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\gamma_d^p=2,3$  [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\gamma_d^d=48,5$  [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] [14, 20]. Pomiar kąta zwilżania zarówno wodą destylowaną jak i dijdometanem był wykonany minimum dziesięć razy na każdej z badanych próbek.

Na rysunku 3 schematycznie przedstawiono stanowisko laboratoryjne do syntezy ozonu i modyfikacji warstwy wierzchniej badanych próbek. Generator ozonu (3) podczas przeprowadzania badań zasilano powietrzem z koncentratora tlenu (1). Przepływ powietrza przez generator wymusza pompka ssąca (8) umieszczona na końcu układu. W celu „rozbitcia” ozonu na tlen cząsteczkowy i atomowy (ze względów ekologicznych) zastosowano termiczny destruktor ozonu (7). Badane próbki umieszczone były w szklanej komorze reakcyjnej (5), w której następowała modyfikacja warstwy wierzchniej.



Rys. 3. Schemat stanowiska do ozonowania: 1 – koncentrator tlenu, 2 – przepływomierz z regulacją, 3 – generator ozonu, 4 – miernik stężenia ozonu, 5 – komora reakcyjna, 6 – próbki poddawane modyfikacji warstwy wierzchniej, 7 – destruktor ozonu, 8 – pompka ssąca

Przepływ ozonu podczas ozonowania próbek wynosił 0,90  $\text{dm}^3/\text{min}$ . Stężenie ozonu dla pierwszej serii wynosiło 2  $\text{g}/\text{m}^3$ , a dla drugiej serii 8  $\text{g}/\text{m}^3$ . Czas ekspozycji próbek w komorze reakcyjnej wynosił odpowiednio 5 min. i 10 min. Do pomiaru stężenia ozonu użyto miernika ozonu Ozon ANALYZER BMT 964.

## 5. Wyniki badań

Próbki wykonano z polietylenu PE 500 oraz polipropylenu PP-H o wymiarach 25 x 100 mm i grubości 4 mm. Każda grupa materiałowa liczyła po 10 badanych próbek. Próbki zostały poddane odpowiedniej technologii przygotowania warstwy wierzchniej.

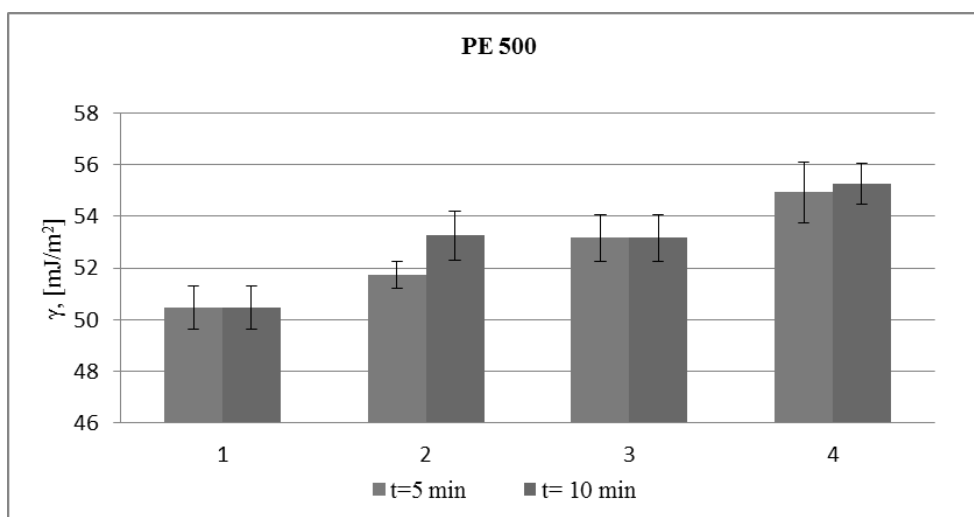
Wartości swobodnej energii powierzchniowej, oszacowane na podstawie pomiarów kątów zwilżania dokonano dla następujących wariantów:

- 1– próbki przed obróbką narzędziem nasypowym,
- 2– próbki przed obróbką narzędziem nasypowym poddane działaniu ozonu w czasie 5 i 10 minut,
- 3– próbki po obróbce narzędziem nasypowym o ziarnistości P320,
- 4– próbki po obróbce narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 i ozonowaniu w czasie 5 i 10 minut.

Próbki oczyszczano środkiem odtłuszczającym Loctite 7061.

Badane próbki poddano obróbce ścierniej narzędziem nasypowym o ziarnistości P=320 w celu rozwinięcia powierzchni geometrycznej oraz usunięcia z warstwy wierzchniej pozostałych po procesie technologicznym substancji zmniejszających przyczepność wytwarzanych płyt do matrycy.

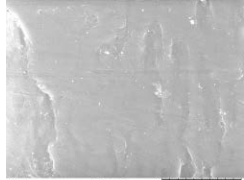
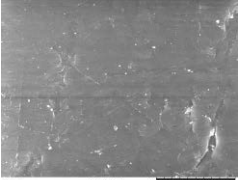
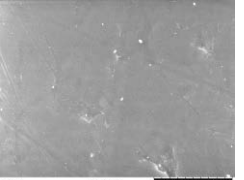
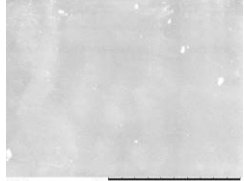
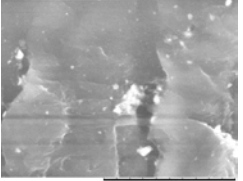
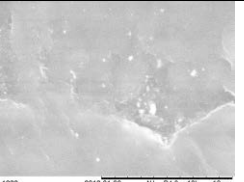
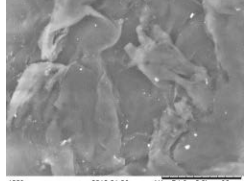
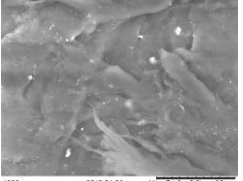
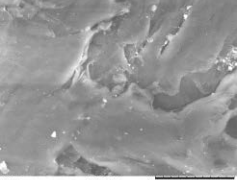
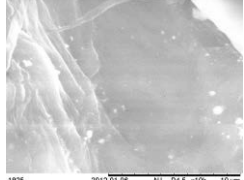
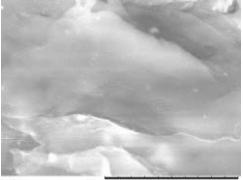
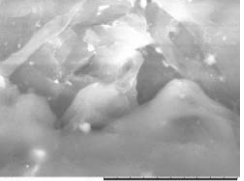
Na rysunku 4 przedstawiono wpływ procesu ozonowania na wartość swobodnej energii powierzchniowej polietylenu PE 500 po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej. Po przeprowadzonych badaniach zauważono większy przyrost wartości SEP dla próbek poddanych obróbce ścierniej.



Rys. 4. Wartość swobodnej energii powierzchniowej polietylenu PE 500 po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej: 1– próbki przed obróbką narzędziem nasypowym, 2– próbki przed obróbką narzędziem nasypowym i ozonowane, 3– próbki po obróbce narzędziem nasypowym, 4– próbki po obróbce narzędziem nasypowym i ozonowaniu

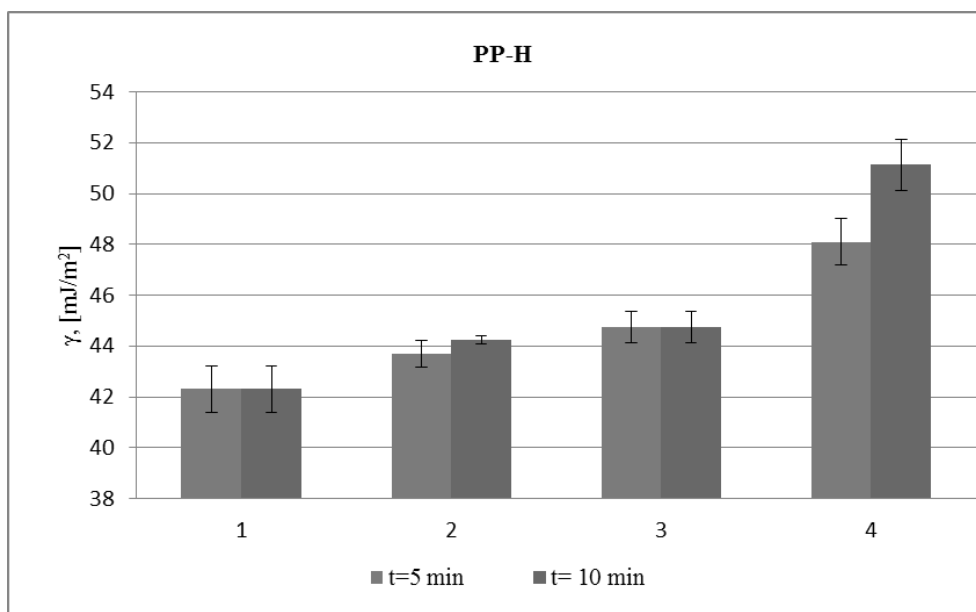
W tabeli 1 przedstawiono zdjęcia topografii powierzchni polietylenu PE 500 wykonane na mikroskopie skaningowym firmy Hitachi TM 3000.

Tab. 1. Topografia powierzchni polietylenu PE 500

PE 500				
Stan energetyczny:		przed O <sub>3</sub>	po O <sub>3</sub> – 2g/5min.	po O <sub>3</sub> – 2g/10min.
przed obróbką narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			
	2			
po obróbce narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			
	2			
Legenda: 1– Powiększenie 2000 razy 2– Powiększenie 10000 razy				

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ procesu ozonowania na wartość SEP polipropylenu PP-H po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej. Dla polipropylenu PP-H również zauważono większy przyrost wartości SEP dla próbek poddanych obróbce ścierną narzędziem nasypowym o ziarnistości P320.





Rys. 5. Wartość swobodnej energii powierzchniowej polipropylenu PP-H po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej: 1- próbki przed obróbką narzędziem nasypowym, 2- próbki przed obróbką narzędziem nasypowym i ozonowane, 3- próbki po obróbce narzędziem nasypowym, 4- próbki po obróbce narzędziem nasypowym i ozonowaniu

W tabeli 2 przedstawiono zdjęcia topografii powierzchni polipropylenu PP-H dla dwóch czasów ozonowania (5 i 10 minut) przy stężeniu ozonu 2 g/m<sup>3</sup>.

Tab. 2. Topografia powierzchni polipropylenu PP-H

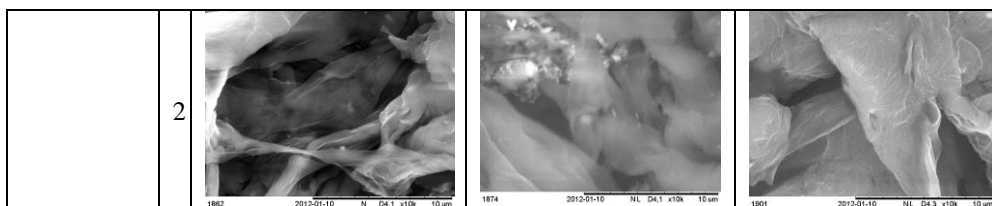
		<b>PP-H</b>		
Stan energetyczny:		przed O <sub>3</sub>	po O <sub>3</sub> – 2g/5min.	Po O <sub>3</sub> – 2g/10min.
przed obróbką narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			
	2			

po obróbce narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			
	2			
Legenda: 1– Powiększenie 2000 razy 2– Powiększenie 10000 razy				

W tabeli 3 przedstawiono zdjęcia topografii powierzchni polietylenu PE 500 dla dwóch czasów ozonowania (5 i 10 minut) przy stężeniu ozonu 8 g/m<sup>3</sup>.

Tab. 3. Topografia powierzchni polietylenu PE 500

PE 500				
Stan energetyczny:		przed O <sub>3</sub>	po O <sub>3</sub> – 8g/5min.	Po O <sub>3</sub> – 8g/10min.
przed obróbką narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			
	2			
po obróbce narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			



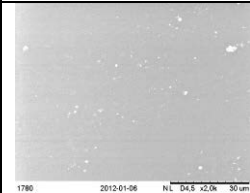
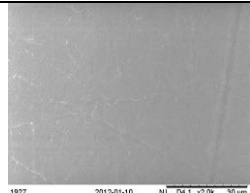
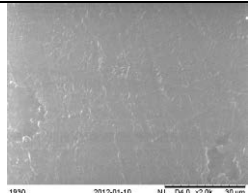
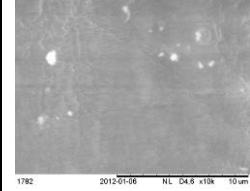
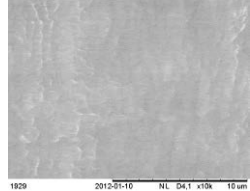
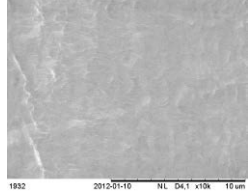
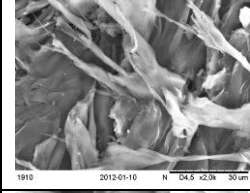
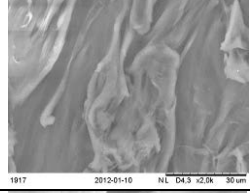
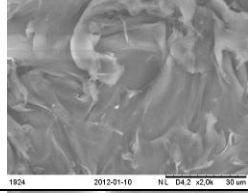
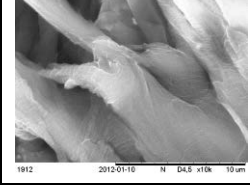
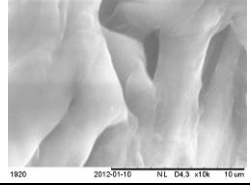
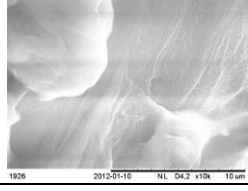
Legenda:

1– Powiększenie 2000 razy

2– Powiększenie 10000 razy

W tabeli 4 przedstawiono zdjęcia topografii powierzchni polipropylenu PP-H dla dwóch czasów ozonowania (5 i 10 minut) przy stężeniu ozonu 8 g/m<sup>3</sup>.

Tab. 4. Topografia powierzchni polipropylenu PP-H

<b>PP-H</b>				
Stan energetyczny:		przed O <sub>3</sub>	po O <sub>3</sub> – 8g/5min.	Po O <sub>3</sub> – 8g/10min.
przed obróbką narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			
	2			
po obróbce narzędziem nasypowym o ziarnistości P320	1			
	2			

Legenda:

1– Powiększenie 2000 razy

2– Powiększenie 10000 razy

Z przedstawionych fotografii w tabelach od 1 do 4, jak i z przeprowadzonych badań swobodnej energii powierzchniowej przedstawionych na rysunkach 4 i 5 wynika, że modyfikacja warstwy wierzchniej materiałów po obróbce narzędziem nasypowym zachodzi w większym stopniu niż na próbkach przed tą obróbką. Jest to prawdopodobnie spowodowane usunięciem z warstwy wierzchniej badanych materiałów substancji pozostałych z procesu technologicznego wytwarzania płyt. Na próbkach poddanych działaniu atmosfery ozonu bez obróbki ścierniej zauważono większą ingerencję ozonu w miejscu występowania rys powstałych w sposób przypadkowy. W bezpośrednim sąsiedztwie rysy zaobserwowano we wszystkich przypadkach spękanie materiału.

## 6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące, ważniejsze wnioski:

1. Dla polietylenu PE 500 zwiększenie czasu ozonowania z 5min. do 10 min. nie powoduje istotnych zmian wartości swobodnej energii powierzchniowej.
2. Najwyższą wartość swobodnej energii powierzchniowej uzyskano dla próbek po obróbce ścierniej i ozonowaniu, jest to wynikiem zarówno „rozwinięcia” geometrycznego powierzchni jak i kompleksu skutków wywołanych ozonowaniem.
3. Interesujący jest pozytywny skutek ozonowania dla PE 500, bez jakiegokolwiek innej obróbki, oznacza to skuteczne usuwanie warstwy fizysoptycznej z powierzchni, bez udziału obróbki mechanicznej.
4. Dla polipropylenu PP-H uzyskano, relatywnie do PE 500, niższe wartości swobodnej energii powierzchniowej.
5. Dla PP-H najbardziej skuteczną okazała się obróbka ścierna połączona z ozonowaniem.
6. Dla PP-H ozonowanie bez jakiegokolwiek obróbki mechanicznej okazało się mało skuteczne, prawdopodobnie pozostałość na powierzchni środków smarujących stosowanych w przetwórstwie, była trudna do usunięcia w procesie ozonowania.
7. Zamieszczone fotografie topografii powierzchni wskazują, zarówno dla PE 500 jak i PP-H, „wygładzające” działanie ozonu na ostre wierzchołki mikronierówności, może to zmniejszać rzeczywistą powierzchnię zwilżania, co jest niekorzystne, ale jednocześnie może przyczyniać się do usuwania osłabiającej warstewki granicznej, co jest korzystne z punktu widzenia technologii adhezyjnych.

Przeprowadzone badania i analiza ich wyników są obiecujące z naukowego punktu widzenia. Uzyskano zwiększenie o kilka jednostek wartości swobodnej energii powierzchniowej, co może w niektórych przypadkach mieć istotne znaczenie technologiczne. Jednoznaczne wnioski mogą być jednak sformułowane po wielu dalszych pracach eksperymentalnych, także na innych materiałach.

## Literatura

1. Bieliński D. M., Lipiński P., Okrój W., Klimek L.: Selected examples of the modification of the surface layer of polymers by ion bombardment, *Inżynieria Materiałowa*, vol. 27, 2006, s. 1337 – 1342.
2. Blicharski M. *Inżynieria powierzchni*. Wydawnictwo Naukowo – Techniczne Warszawa, 2009.

3. Cataldo F., Angelini G.: Some aspects of the ozone degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) s. 2793 – 2800.
4. Cataldo F.: Stability of polyynes in air and their degradation by ozonolysis. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) s. 317 – 323.
5. Cataldo F.: The action of ozone on polymers having unconjugated and cross – or linearly conjugated unsaturation: chemistry and technological aspects. *Polymers Degradations and Stability* 73 (2001) s. 511 – 520.
6. Chibowski E., Gonzalez-Caballero F.: Interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 11 (1993) s. 1195 – 1209.
7. Davies J., Haq S., Hawke T., Sargent J.P.: A practical approach to the development of a synthetic Gecko tape, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, 2009, No 4, s. 380 – 390.
8. Friedrich J., Wigant L., Unger W., Lippitz A., Wittrich H.: Corona, spark and combined UV and ozone modification of polymer films WeBP23. *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) s. 879 – 885.
9. Humienny Z. (red.): *Specyfikacje Geometrii Wyrobów (GPS) – wykład dla uczelni technicznych*. Oficyna wydawnicza PW, 2001.
10. Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: Swobodna energia powierzchniowa niektórych polimerów. *Polimery*. 32 (1987) s. 269 – 271.
11. Kaless A., Schulz U., Munzert P, Kaiser N.: NANO – motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, 2005 No 1 – 4, s. 58 – 61.
12. Kłonica M., Kuczmaszewski J.: Analiza energetyczna warstwy wierzchniej po ozonowaniu materiałów konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle lotniczym. *Inżynieria powierzchni. Wybrane zagadnienia. Monografie, Studia, Rozprawy M17 pod redakcją Bogdana Antoszewskiego*. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2011 PL ISSN 1897 – 2691, s. 171 – 180.
13. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Ocena porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stopu tytanu. *Inżynieria materiałowa*. Nr 5 (171) 2009, s. 396 – 399.
14. Kuczmaszewski J.: *Fundamentals of metal–metal adhesive joint design*. Politechnika Lubelska. Oddział PAN w Lublinie, 2006.
15. Kwiatkowski M., Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Zastosowanie procesu ozonowania do modyfikacji właściwości energetycznych warstwy wierzchniej poliamidu PA6. *Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk vol. 59. III Kongres Inżynierii Środowiska, Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. Tom 2 pod redakcją Janusza Ozonka, Artura Pawłowskiego*, Lublin, 2009. s. 71 – 80.
16. Mahfoudh A., Poncin-Épaillard F., Moisan M., Barbeau J.: Effect of dry–ozone exposure on different polymer surfaces and their resulting biocidal action on sporulated bacteria. *Surface Science* 604 (2010) s. 1487 – 1493.
17. Milani R., Gleria M., Sassi A., Jaeger R., Mazzah A., Jama C., Gengembre L.: Surface modification of plasma–treated poliamide–6 with fluorinated alcohols and azobenzene compounds using chlorinated phosphazenes as coupling agents, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 483, 2008, s. 62 – 70.
18. Ozonek J.: *Laboratorium syntezy ozonu*. Wydawnictwa Uczelniane, Politechnika Lubelska, Lublin, 1993.

19. Ozonek J.: Ozon w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu zanieczyszczeń przemysłowych. *Ekoinżynieria*, 7(1996), s. 20 – 24.
20. Ozonek J., Fijałkowski S.: Energetyczne i procesowe aspekty produkcji i zastosowań ozonu w technice., Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2007.
21. Rudawska A., Jacniacka E.: Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 29 (2009) s. 451 – 457.
22. Rudawska A., Kuczmaszewski J.: Surface free energy of zinc coating after finishing treatment. *Material Science*, Vol 24, No. 4 (2006).
23. Shalel – Levanon S., Marmur A.: Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. *Journal of Colloid and Interface Science* 262 (2003) s. 489 – 499.
24. Skurat V.: Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 208, 2003, s. 27 – 34.
25. Żenkiewicz M.: Porównawcza ocena niektórych metod obliczania swobodnej energii powierzchniowej aktywowanej folii polietylenowej. *Polimery* 33 (1988) s. 328 – 331.
26. Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstw wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. WNT, Warszawa, 2000.
27. Żenkiewicz M.: Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych. *Polimery* 52 (2007) s. 760 – 767.

Mgr inż. Mariusz KŁONICA  
Prof. dr hab. inż. Józef KUCZMASZEWSKI  
Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji  
Wydział Mechaniczny  
Politechnika Lubelska  
20-640 Lublin, ul. Nadbystrzycka 36  
tel./fax: (0-81) 538 42 30  
e-mail: m.klonica@pollub.pl  
j.kuczmaszewski@pollub.pl

***Badania realizowane w ramach Projektu " Wykorzystanie ozonowania jako ekologicznej metody modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych", Nr 2965/B/T02/2010/39.***