

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тимошина Ю.А.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет

*ybuki@mail.ru

Представлены результаты влияния модификации плазмой высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления на изменение свободной поверхностной энергии (СПЭ) и адгезионных свойств полимерных материалов на основе полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полиамида (ПА) и полиэтилентерефталата (ПЭТ). Модификация в плазме воздуха приводит к повышению свободной поверхностной энергии исследуемых полимерных материалов на 34–97 %, адгезии к эпоксидному связующему на 68–96 % по сравнению с немодифицированными образцами.

Ключевые слова: плазменная модификация, свободная поверхностная энергия, адгезия, полимерный композиционный материал, высокочастотный разряд пониженного давления.

PLASMA MODIFICATION TO INCREASE THE FREE SURFACE ENERGY AND ADHESIVE PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS

Timoshina Yu.A.

Kazan National Research Technological University

The results of studies of the effect of radio-frequency (RF) plasma modification on free surface energy and adhesive properties of polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (PA) and polyethylene terephthalate (PET) materials. Modification in air plasma leads to an increase in the free surface energy of the studied polymer materials by 34–97 %, adhesion to the epoxy binder by 68–96 % compared to unmodified samples.

Keywords: plasma modification, free surface energy, adhesion, composite polymer material, radio-frequency low-pressure discharge.

Ключевую роль при создании функциональных полимерных композиционных материалов играет адгезионная прочность соединения компонентов между собой. При этом адгезия определяется поверхностными явлениями, лежащими в основе образования контакта и прочной связи между поверхностью материалов. Специфика строения и физико-химические свойства поверхностных слоев полимерных материалов оказывают значительное влияние на смачиваемость их поверхности, адгезию и способность к сорбции веществ. От адгезионной прочности в значительной степени зависит насколько полно будет реализован вклад каждого компонента в эксплуатационные характеристики композиционного материала.

Для регулирования поверхностных и адгезионных свойств полимерных материалов распространение получили различные методы химической, физической и электрофизической модификации, среди которых перспективными являются плазменные методы, отличающиеся экологичностью и устойчивостью достигаемых эффектов [1–6].

Плазменная модификация полимерных материалов осуществлялась в экспериментальной ВЧ плазменной установке (ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань) [7]. Для установления влияния режимов ВЧ плазменной модификации на поверхностные свойства образцов варьировали мощность разряда при плазменной модификации $W_p = 0,8–2,2$ кВт; время обработки $\tau = 1–7$ мин; давление в рабочей камере $P = 20–30$ Па; расход плазмообразующего газа $G = 0,02–0,04$ г/с; в качестве плазмообразующих газов использовали аргон и воздух. В качестве объектов исследования использовали многофиламентные ПЭ, ПП, ПА и ПЭФ волокна, используемые для армирования полимерных композиционных материалов, в качестве модельных объектов ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ пленки.

Оценка воздействия ВЧ плазмы пониженного давления на поверхностные свойства полимерных материалов осуществлялась путем определения статического краевого угла смачивания поверхности методом лежащей капли, коэффициента поверхностного натяжения по методике в соответствии с ASTM-D-2578, СПЭ образцов с использованием графического метода Бергер. Оценка влияния ВЧ плазмы пониженного давления на адгезионные свойства полимерных материалов осуществлялась путем определения прочности связи образцов многофиламентных волокон с эпоксидно-диановым связующим методом wet-pull-out [8]. Результаты изменения коэффициента поверхностного натяжения от режимов плазменной модификации представлены на рис. 1.

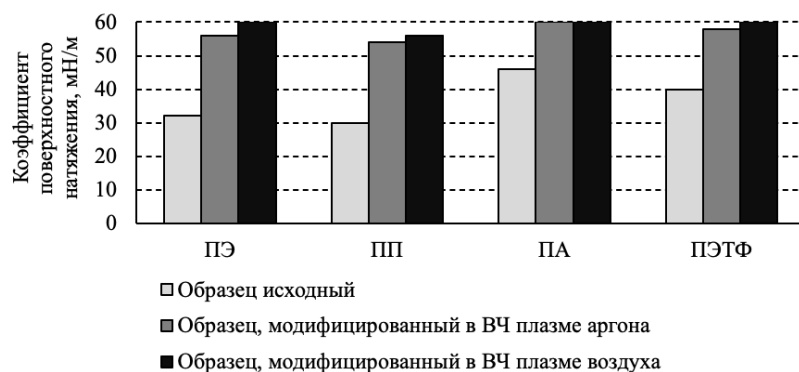


Рис. 1. Влияние ВЧ плазменной модификации в различных плазмообразующих газах на значения коэффициента поверхностного натяжения полимерных материалов

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что использование в качестве плазмообразующих газов аргона и воздуха приводит к повышению коэффициента поверхностного натяжения исследуемых полимерных материалов на 45–88 %. Необходимо отметить, что из-за ограничения методики ASTM-D-2578 по минимальному и максимальному значениям поверхностного натяжения, реальное значение данного параметра для некоторых исследуемых образцов может находиться за границами диапазона 30–60 мН/м.

Определенные значения СПЭ представлены в табл. 1, наглядное изображение капли воды на поверхности полимерных материалов до и после их модификации в плазме воздуха представлены на рис. 2.

Таблица 1

Свободная поверхностная энергия полимерных материалов

Образец	Свободная поверхностная энергия, мДж/м ²			
	ПЭ	ПП	ПА	ПЭТ
Исходный	31,4	28,6	45,6	38,7
Модифицированный в плазме аргона	56,5	53,7	59,9	58,8
Модифицированный в плазме воздуха	61,5	56,3	61,2	61,3

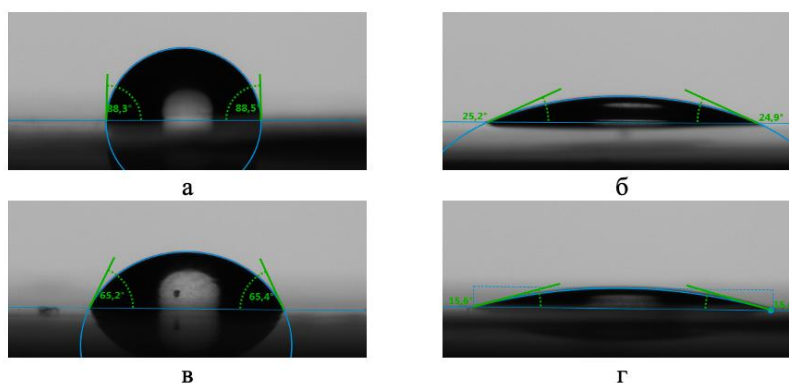


Рис. 2. Значения краевого угла смачивания образцов ПЭ (а, б) и ПЭТ (в, г) материалов до (а, в) и после модификации в плазме воздуха (б, г)

Наибольшее повышение СПЭ образцов наблюдается при их модификации в плазме воздуха и составляет для ПЭ – 96 %, ПП – 97 %, ПА – 34 %, ПЭТФ – 58 % по сравнению с исходными образцами. Полученные значения СПЭ образцов ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ материалов с помощью стандартных тестовых чернил и графическим методом Бергер согласуются между собой за исключением образцов, значения СПЭ которых находятся за пределами диапазона 30–60 мН/м.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что плазменная модификация синтетических материалов оказывает существенное влияние на изменение поверхностных свойств исследуемых полимеров. Увеличение коэффициента поверхностного натяжения и СПЭ связано с повышением полярности макромолекул на поверхности полимерного материала, которое может являться результатом их взаимодействия с реакционноспособными частицами плазмы и атмосферного воздуха с образованием азот- и кислородсодержащих групп.

Полученные результаты определения нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозитов на основе синтетических волокон и эпоксидно-дианового связующего представлены на *рис. 3*.

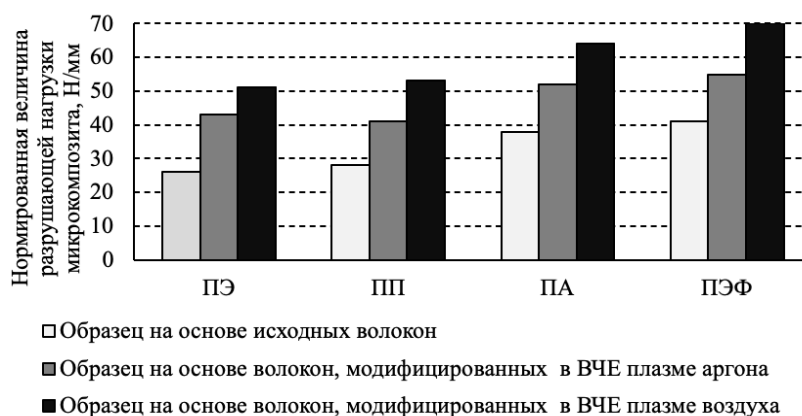


Рис. 3. Влияние вида плазмообразующего газа при плазменной модификации полимерных волокон на значение нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозиата

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наибольшее повышение значений нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозитов наблюдаются для образцов на основе волокон, модифицированных в плазме воздуха, и составляет для ПЭ волокон – 96 %, ПП – на 89 %, ПА – на 68 %, ПЭТ – на 71 % по сравнению с образцами на основе немодифицированных волокон.

Сила адгезионного взаимодействия между волокнистым субстратом и полимерным связующим определяется множеством факторов, одним из которых является наличие на поверхности волокон и в структуре олигомерной или полимерной цепи адгезива функциональных групп, способных к химическому взаимодействию. Наиболее вероятными механизмами химического взаимодействия эпоксидных смол с поверхностью синтетических волокон являются химические реакции функциональных гидроксильных групп на поверхности волокон с гидроксильными и эпоксидными группами смолы с образованием прочных химических связей типа С–О, которые в значительной степени обуславливают высокую силу адгезионной связи компонентов.

Относительное увеличение адгезионной силы связи для полиолефиновых ПЭ и ПП волокон, изначально не имеющих на своей поверхности функциональных кислород- и азотсодержащих групп, выше по сравнению с относительным увеличением данного показателя для гетероцепных ПА и ПЭФ волокон, являющихся изначально наиболее реакционноспособными за счет содержания гидроксильных, карбонильных и аминогрупп. Это также подтверждается тем, что наибольшее увеличение показателя нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозитов наблюдается для всех видов исследуемых синтетических волокон, обработанных в плазме воздуха, оказывающей наиболее интенсивное окислительное воздействие на поверхность полимеров. Увеличение адсорбционного взаимодействия неотвержденного связующего с поверхностью волокон может быть объяснено повышением свободной поверхностной энергии, в частности полярной составляющей СПЭ образцов полимерных материалов после плазменной модификации.

Межмолекулярное взаимодействие между синтетическими волокнами и полимерными связующими включает в себя различные механизмы с образованием физических и химических связей, обуславливающих явления смачивания и адгезии с образованием межфазных слоев. При этом значительный вклад в прочность адгезионного соединения вносит химическое взаимодействие между реакционноспособными функциональными группами смолы и полимерного субстрата с образованием прочных химических связей.

Плазменная обработка синтетических волокнистых материалов приводит к образованию на их поверхности полярных функциональных групп, способных взаимодействовать с функциональными группами матричных полимеров, что в совокупности с повышением свободной поверхностной энергии модифицируемых материалов приводит к повышению смачиваемости поверхности полимерными связующими и образованию соединений, характеризующихся повышенной адгезионной прочностью.

Библиография

1. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // *Химия высоких энергий*. 2003. Т. 37, № 1. С. 20–26.
2. Максимов А.И., Никифоров А.Ю. Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // *Химия высоких энергий*. 2007. Т. 41, № 6. С. 513–519.
3. Sharnina L.V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies // *Fibre Chemistry*. 2004. V. 36, N 6. P. 431–436.
4. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. 348 с.
5. Voznesensky E.F., Timoshina Y.A., Karimullin I.I. et al. Plasma methods for preparation of the substrate and fixing the nanoparticles in the obtaining of disposable antibacterial synthetic materials // *Materials Letters B*. 2022. N 308. P. 131193.
6. Karnoukhov A.E., Timoshina Y.A., Voznesensky E.F. et al. Study of the adhesion of metal coatings on synthetic textile materials // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. N 1954. P. 012016.
7. Сергеева Е.А., Желтухин В.С., Абдуллин И.Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Теория, модели, методы. Казань: КГТУ, 2011. 252 с.
8. Korneeva N., Kudinov V., Krylov I., Mamonov V. Properties of fiber reinforced plastics under static and dynamic loading conditions // *Polymer Engineering & Science*. 2017. N 57 (7). P. 693–696.