

## АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2016 г. М.С. ПИСКАРЕВ<sup>1,2</sup>, А.Б. ГИЛЬМАН<sup>1</sup>, А.С. КЕЧЕКЬЯН<sup>1</sup>, А.А. КУЗНЕЦОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва,

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет

e-mail: plasma@ispm.ru

Ранее нами было показано, что воздействие разряда постоянного тока на пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) приводит к значительной и устойчивой во времени гидрофилизации поверхности полимера и улучшению его контактных свойств. Величина краевого угла смачивания по воде ( $\theta_w$ ) при обработке пленок на аноде уменьшается от 123° для исходной пленки до 33° непосредственно после воздействия плазмы и  $\theta_w=40^\circ$  после хранения в течение 14 сут на воздухе при комнатных условиях [1, 2]. Эти данные свидетельствуют о том, что модифицирование пленок ПТФЭ в разряде постоянного тока на аноде является наиболее эффективным методом гидрофилизации поверхности по сравнению с другими типами разряда (разряд промышленной частоты, ВЧ- и СВЧ-разряды, диэлектрический барьерный разряд и т.п.) [2].

Для количественного определения адгезионных характеристик пленок полимеров, модифицированных в низкотемпературной плазме, нами была разработана специальная методика Т-теста с использованием липкой ленты Scotch® 810 [3] на основе стандарта ASTM D3359-02 [4]. Было показано, что данную методику можно с успехом использовать для количественного экспресс-определения адгезионных характеристик тонких пленок различных фторполимеров [1]. Следует отметить, что подобная методика была ранее известна в научной литературе только для качественной оценки адгезионных свойств полимеров, например, из работы [5].

Однако с практической точки зрения, актуальной является задача изучения адгезионных свойств модифицированных в плазме полимеров в контакте с клеями различного химического состава [6], так как это связано с проблемой приклеивания деталей из ПТФЭ, которые используются в различных областях техники. Для проведения подобных исследований существует ряд методик. Так для толстых пленок и пластин полимеров проводят испытания на сдвиг, например, “простой тест внахлест” с адгезивом MA300 (ITW Plexus, Великобритания) [7], отслаивание Т-типа с перфторированной полимерной смолой (Shin Etsu America, США) [8] и определение усилия сдвига с адгезивами Alkargen 50, Helmicar 17027, Loctite E 406 и активаторами Loctite 770 и E 406 [9]. Для гибких и тонких пленок наиболее подходящим является Т-тест согласно методике ASTM 1876-01 [10]. Данные, полученные таким методом, приведены, например, в обзоре [11] и в работе [12], где для склеивания применялся полиуретановый адгезив DevThane 5 (Devcon, США).

В данной работе использовали пленку ПТФЭ производства ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург (толщина 60 мкм). Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили согласно методике и с помощью установки, подробно описанных в работе [13], образцы помещали на аноде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление которого в системе составляло ~10 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 60 с.

Для количественного определения силы отслаивания (**A**) были использованы 2 методики. Первая методика на основе стандарта ASTM D3359-02 с липкой лентой

Scotch®810 была разработана нами ранее и подробно описана в [3]. Схематически вид образца для проведения измерений представлен на рис. 1, а, на рис. 1, б приведена схема Т-теста на отслаивание. Испытание на отслаивание проводили на универсальной машине Autograph AGS 10 KNG фирмы Shimadzu со скоростью 100 мм/мин, усреднение по 20 тестам.

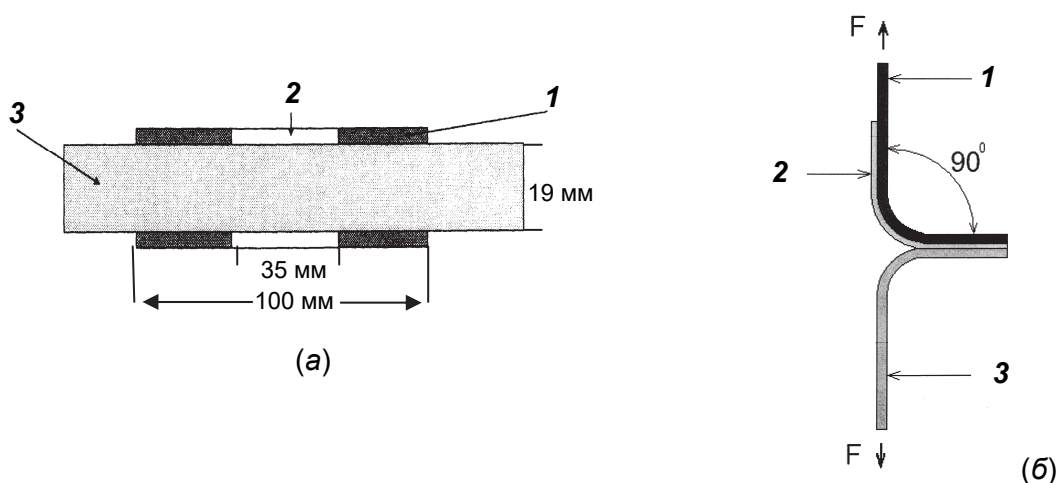


Рис. 1. (а) – Схема образца для измерения адгезии с использованием ленты Scotch®810 (вид сверху): 1 – пленка ПТФЭ, 2 – слой Al, нанесенного методом термического напыления в вакууме, 3 – Scotch®810 (ширина 19 мм). (б) – Схематическое изображение Т-теста на отслаивание для модифицированной пленки: 1 – пленка ПТФЭ, 2 – слой Al, нанесенного методом термического напыления в вакууме, 3 – Scotch®810, F – направление приложения силы отслаивания.

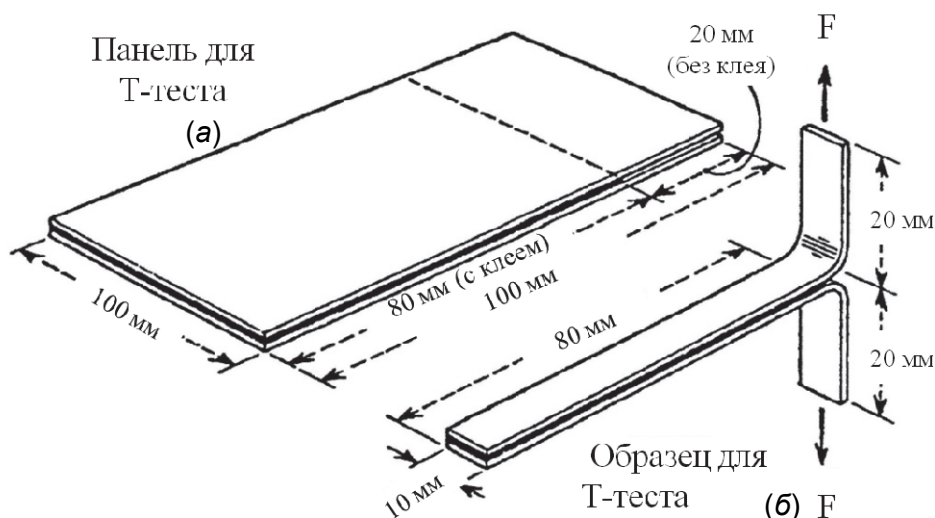


Рис. 2. Схема проведения испытаний по определению сопротивления отслаивания (А) клеевых соединений пленок ПТФЭ согласно ASTM 1876-01 методом Т-теста: (а) панель для испытаний и (б) схема Т-теста.

Вторая методика соответствовала стандарту ASTM 1876-01[10]. На рис. 2 представлена схема образца для испытаний по определению сопротивления отслаивания (А) клеевых соединений пленок ПТФЭ методом Т-теста (а). Пленки ПТФЭ склеивали по схеме (а), а затем нарезали на полоски шириной 10 мм. Испытания по определению А методом Т-теста (б) проводили на разрывной машине Hounsfield H1K со скоростью 100 мм/мин. Результат измерений – усреднение по 10 тестам.

В экспериментах использовали 3 типа клеев:

1. Клей марки «Уран» (раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате – ПУ), наносили на склеиваемые поверхности пленок, сушили при 90 °С в течение 5 мин, затем эти поверхности соединяли и выдерживали под прессом при давлении 3 кгс/см<sup>2</sup> и T=100 °С в течение 1 мин.
2. Модифицированную эпоксидную смолу ЭД-20 горячего отверждения смешивали с отвердителем полиэтиленполиамином, наносили на склеиваемые поверхности пленок, соединяли их и выдерживали при T=160 °С в течение 1 ч.
3. Циановый эфир (ЦЭ) – кристаллы 4,4-метилена-бис(2,6-диметилфенилцианата) – плавляли при 120 °С, расплав наносили на склеиваемые поверхности пленок, которые затем соединяли и выдерживали в термощкафу, постепенно повышая температуру, при следующих режимах: T=150 °С, 15 мин; T=170 °С, 15 мин; T=200 °С, 25 мин; T=230 °С, 10 мин и T=250 °С, 10 мин.

В табл. 1 приведены данные по величине сопротивления (силы) отслаивания (**A**), полученные методом Т-теста с использованием различных адгезивов для пленок ПТФЭ, модифицированных на аноде в указанных выше условиях. Представлены также данные, полученные экспресс-методом Т-теста на отслаивание с адгезионной лентой Scotch®810. Видно, что величина **A** многократно возрастает после модифицирования поверхности пленки ПТФЭ в разряде постоянного тока и сильно зависит от природы использованного в эксперименте адгезива. Наибольшие значения **A** наблюдаются для ПУ, а наименьшие – для ЦЭ. Следует отметить, что величины **A**, полученные экспресс-методом с адгезионной лентой Scotch®810 для исходной и модифицированной в разряде поверхности пленки ПТФЭ, позволяют с достаточной достоверностью оценить их адгезионные свойства.

Данные по адгезии исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на аноде пленок ПТФЭ (~10 Па, 50 мА, 60 с) (**A** – сила отслаивания) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адгезив	<b>A</b> , Н/м	
	Исходная пленка	Пленка обработана на аноде
Клей ПУ	10 ± 1	290 ± 26
Смола ЭД-20	10 ± 1	160 ± 19
ЦЭ	5 ± 0.5	190 ± 14
Scotch®810	30 ± 6	200 ± 10

Проведенные нами ранее методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и Фурье-ИК-спектроскопии исследования химического состава и структуры пленок ПТФЭ, модифицированных в разряде постоянного тока в атмосфере воздуха, показали, что на поверхности наблюдаются заметные изменения – уменьшение содержания атомов фтора и образование полярных кислородсодержащих групп различного строения [1, 2, 14, 15]. По-видимому, именно за счет взаимодействия кислородсодержащих групп, образовавшихся на поверхности (гидроксильных, карбоксильных, фторальдегидных и т.п.), с активными группами адгезива обеспечивается высокий уровень адгезии между модифицированной в плазме поверхностью ПТФЭ и адгезивом.

Таким образом, исследования адгезионных свойств модифицированной в разряде постоянного тока на аноде пленки ПТФЭ, проведенные с использованием адгезивов различной природы, показали их существенное улучшение, а также зависимость от вида адгезива.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках Федеральной программы ТОП-5, выделенной Казанскому федеральному университету.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гильман А.Б., Пискарев М.С., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.* Модификация свойств и структуры поверхности пленок полифторолефинов под действием разряда постоянного тока. // Ж. Рос. Хим. общества им. Д.И. Менделеева (Рос. Хим. ж.). – 2013, т. 57, № 3, с. 99-107.
2. *Гильман А.Б., Пискарев М.С., Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А.* Адгезионные свойства пленок полифторолефинов, модифицированных в разряде постоянного тока. // Клеи, герметики, технологии. – 2014, № 1, с. 14-17.
3. *Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А.* Адгезионные свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных в плазме. // Химия высоких энергий. – 2009, т. 43, № 6, с. 569-572.
4. ASTM D 3165 // Composite Adherend Specimen Machining Procedure.
5. *Wade W.L., Mammone R.J., Binder M.* Surface properties of commercial polymer films following various gas plasma treatments. // J. Appl. Polym. Sci. – 1991, v. 43, № 9, p. 1589-1591.
6. *Wolf R.* Plastic Surface Modification. // Surface treatment and adhesion. – 2016, Munich: Carl Hanser Verlag, p. 61-132.
7. *Oosterom R., Ahmed T.J., Poulis J.A., Bersee H.E.N.* Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques. // Medic. Eng. Phys. – 2006, v. 28, № 4, p. 323-330.
8. Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. Ed. K.L. Mittal. / Ridderkerk: VSP BV, – 2003, v. 2, p. 121-145.
9. *Lapeikova B., Lapeik L.Jr., Smolka P., Dlabaja R., Hui D.* Application of radio frequency glow discharge plasma for enhancing adhesion bonds in polymer/polymer joints. // J. Appl. Polym. Sci. – 2006, v. 102, № 2, p. 1827-1833.
10. ASTM 1876-2001 // Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).
11. Fluoroplastics. / Ch. 15. Ebnesajjad S. Surface treatment of polytetrafluoroethylene for adhesion. // NY: William Andrew Publ., – 2015, v. 1, p. 314-335.
12. *Rodriguez-Santiago V., Bujanda A. A., Stein B.E., Pappas D.D.* Atmospheric plasma processing of polymer in helium-water vapor dielectric barrier discharge. // Plasma Proc. Polym. – 2011, v. 8, № 7, p. 631-639.
13. *Richkov D., Yablokov M., Richkov A.* Chemical and physical surface modification of PTFE films – an approach to produce stable electrets. // Appl. Phys. A. – 2012, v. 107, № 3, p. 589-596.
14. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.* Воздействие разряда постоянного тока на пленки политетрафторэтилена. // Химия высоких энергий.– 2008, т. 42, № 2, с. 169-172.
15. *Gilman A., Piskarev M., Yablokov M., Kechek'yan A., Kuznetsov A.* Adhesive properties of PTFE modified by DC discharge. // J. Physics: Conf. Ser. – 2014, v. 516, p. 012012.