

Адгезионные свойства клеевых соединений полимерных пленок, модифицированных в разряде постоянного тока

М.С. Пискарев, А.Б. Гильман, А.С. Кечекьян, А.А. Кузнецов
Москва, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Профсоюзная, 70
E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

Изучены адгезионные свойства полимерных пленок политетрафторэтилена и полиимида, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде. Проведено измерение сопротивления отслаиванию методом Т-теста по ASTM 1876-2001 с использованием адгезивов различной химической природы.

The adhesion properties of the adhesive joints of some polymer films modified by direct-current discharge. M.S. Piskarev, A.B. Gilman, A.S. Kechk'yan, A.A. Kuznetsov. The adhesion properties of polytetrafluoroethylene and polyimide polymer films modified by the direct current discharge at the anode have been studied. The measurements of the peel resistance by T-test according to ASTM 1876-2001 using adhesives of different chemical nature were made experimentally.

Ранее для количественного определения адгезионных характеристик пленок полимеров, модифицированных в низкотемпературной плазме, нами была разработана специальная методика Т-теста с использованием липкой ленты Scotch®810 [1] на основе стандарта ASTM D3359-2002 [2]. Было показано, что эту методику можно использовать для количественного экспресс-определения адгезионных характеристик тонких пленок различных фторполимеров [3]. С практической точки зрения в настоящее время актуальной является задача изучения адгезионных свойств модифицированных в плазме полимеров в контакте с клеями различного химического состава [4]. В зависимости от толщины испытуемых образцов для проведения подобных исследований используют ряд методик. Например, для пластин и толстых пленок проводят испытания на сдвиг – “простой тест внахлест” с адгезивом MA300 (ITW Plexus, Великобритания) [5], отслаивание Т-типа с перфторированной полимерной смолой (Shin Etsu America, США) [6] и определение усилия сдвига с адгезивами Alkapren 50, Helmicar 17027, Loctite E 406 и активаторами Loctite 770 и E 406 [7]. Для тонких пленок наиболее подходящим является Т-тест согласно методике ASTM 1876-2001 [8]. Данные, полученные таким методом, приведены, например, в [9], где использовали полиуретановый адгезив DevThane 5 (Devcon, США) и в обзоре [10].

В наших исследованиях было показано, что воздействие разряда постоянного тока на пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) приводит к значительной и устойчивой во времени гидрофилизации поверхности, а данный метод является наиболее эффективным в плане гидрофилизации поверхности по сравнению с другими методами (ВЧ, СВЧ, диэлектрический барьерный разряд и т.п.) [1, 3].

Методика эксперимента

В работе использовали пленки ПТФЭ производства ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург (толщина 60 мкм) и пленки полипиромеллитимида (ПИ) толщиной 50 мкм марки ПМ-1 ТУ 6-121-85. Процесс модификации в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, описанным в [11], образцы помещали на аноде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление в системе составляло ~20 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 60 с. Для проведения адгезионных испытаний использовали методику ASTM 1876-01[8]. На рисунке представлена схема образца для определения сопротивления отслаиванию клеевых соединений пленок методом Т-теста (а). Пленки склеивали по схеме (а), а затем нарезали на полоски шириной 10 мм. Испытания по определению сопротивления отслаиванию (А) (б) проводили на разрывной машине Hounsfield Н1К со скоростью 100 мм/мин. Результат измерений – усреднение по 10 тестам.

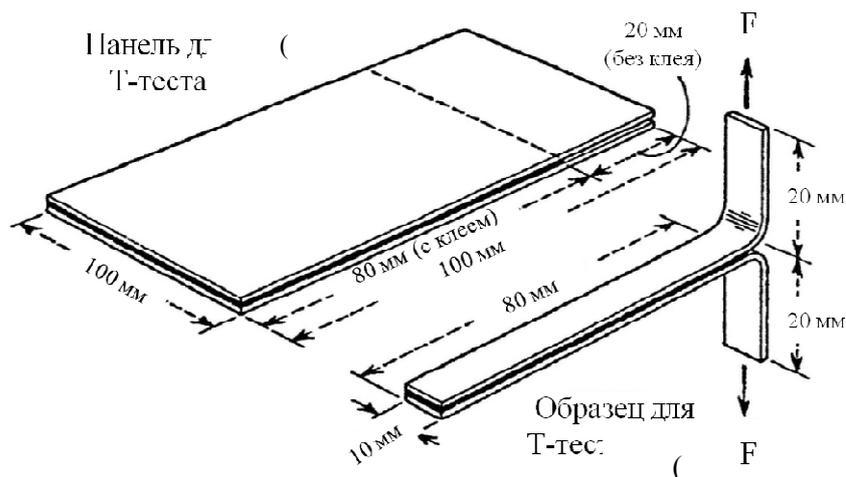


Рис. 1. Схема проведения испытаний по определению сопротивления отслаиванию (А) клеевых соединений пленок методом Т-теста – панель для испытаний (а) и схема Т-теста (б).

Экспериментальные данные по адгезии клеевых соединений пленок ПТФЭ и ПИ

Для проведения испытаний использовали три типа пар образцов пленок – ПТФЭ/ПТФЭ, ПИ/ПИ и ПТФЭ/ПИ и 3 типа клеев:

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

В таблице приведены данные по величине сопротивления (силы) отслаиванию (А), полученные методом Т-теста с использованием различных адгезивов для склеиваемых пар исходных образцов пленок ПТФЭ/ПТФЭ, ПИ/ПИ, ПТФЭ/ПИ и модифицированных на аноде в указанных выше условиях. Видно, что обработка в плазме приводит к многократному увеличению значений А при склеивании образцов ПТФЭ/ПТФЭ с помощью всех использованных адгезивов. Существенное увеличение А для модифицированных образцов наблюдалось и при склеивании клеем ПУ для пары ПТФЭ/ПИ. Несмотря на то, что использование клея ПУ для пары ПИ/ПИ показывало высокие значения А для исходного полимера, после обработки образцов в плазме имело место практически двукратное увеличение адгезии. Применение адгезивов ЭД-20 и ЦЭ для исходных образцов пары ПИ/ПИ показывало очень низкую адгезию, в то время как для модифицированных образцов наблюдалось ее примерно 10-кратное увеличение.

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 наблюдается образование полярных кислородсодержащих групп различного строения и уменьшение содержания атомов фтора [3, 12]. Для пленок ПИ методом Фурье-ИК-спектроскопии было установлено, что воздействие разряда постоянного тока приводит к частичной расциклизации имидного цикла и образованию на поверхности полимера амино-групп и карбоксильных групп [13].

Таблица. Экспериментальные величины сопротивления отслаиванию A для пленок ПТФЭ и ПИ, модифицированных в разряде постоянного тока

Образец	Клей	Сопротивление отслаиванию A , Н/м	
		Исходный образец	Обработан в плазме
ПТФЭ/ПТФЭ	ПУ	10 ± 1	290 ± 26
	ЭД-20	10 ± 1	160 ± 19
	ЦЭ	5 ± 0.5	190 ± 14
ПИ/ПИ	ПУ	1360 ± 120	2260 ± 190
	ЭД-20	15 ± 1.2	170 ± 23
	ЦЭ	10 ± 1	100 ± 7
ПТФЭ/ПИ	ПУ	10 ± 1	300 ± 27

Полученные данные свидетельствуют, что высокая адгезия между модифицированной в плазме поверхностью полимеров и адгезивами обеспечивается, по-видимому, за счет взаимодействия кислородсодержащих и аминогрупп поверхности с активными группами адгезива.

Литература

1. 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.
2. ASTM D3359-2002 // Composite Adherend Specimen Machining Procedure.
3. 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. об-ва им. Д.И. Менделеева (Рос. Хим. ж.). 2013. Т. 57. № 3. С. 99.
4. Wolf R. Plastic Surface Modification. / Surface treatment and adhesion. 2016. Munich: Carl Hanser Verlag. P. 61.
5. Oosterom R., Ahmed T.J., Poullis J.A., Bersee H.E.N. Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques. // Medic. Eng. Phys. 2006. V. 28. № 4. P. 323.
6. Adhesion Aspects of Polymeric Coatings / Ed. by K.L. Mittal / 2003. Ridderkerk: VSP BV. V. 2. P. 121.
7. 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.
8. ASTM 1876-2001 // Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).
9. 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.
10. Fluoroplastics / Ebnesajjad S. Surface Treatment of Polytetrafluoroethylene for Adhesion. / 2015. NY.: William Andrew. V. 1. P. 314.
11. Richkov D., Yablokov M., Richkov A. Chemical and physical surface modification of PTFE films—an approach to produce stable electrets. // Appl. Phys. A, Mater. Sci. & Proc. 2012. V. A 107. № 3. P. 589.
12. 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.
13. Гильман А.Б., Драчев А.И., Кузнецов А.А., Лопухова Г.В., Потапов В.К. Воздействие разряда постоянного тока на свойства и структуру полиимидных пленок. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 141.