

Контактные и адгезионные свойства пленок полиэтилентерефталата, 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

Исследованы контактные и адгезионные свойства полимерных пленок полиэтилентерефталата, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде. Изучена смачиваемость пленок непосредственно после обработки и после хранения при комнатных условиях в течение 14 суток. Проведено измерение сопротивления отслаиванию методом Т-теста с использованием ленты Scotch®810 для обработанных и хранившихся пленок.

The contact and adhesion properties of poly(ethylen terephthalate) polymer films modified by direct-current discharge. M.S. Piskarev, A.B. Gilman, A.S. Kechk'yan, A.A. Kuznetsov. The contact and adhesive properties of poly(ethylen terephthalate) polymer films modified by DC discharge at the anode and cathode have been studied. The wettability of the treated films has been studied immediately after treatment and after storage at room conditions for 14 days. The measurements of the peel resistance by T-test using Scotch®810 adhesive tape for treated and stored films are carried out.

В настоящее время пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) широко применяются для изоляции кабелей, проводов, обмоток электрических двигателей, а также для пазовой изоляции высоковольтных электрических машин в составе ламинатов с различными пропитывающими составами [1]. С целью использования пленок ПЭТФ в составе ламинированных материалов ранее нами были проведены работы по модифицированию пленок полимера под воздействием низкочастотного тлеющего разряда (50 Гц) для увеличения их адгезии к пропитывающим составам [2–4].

Известно, что наиболее технологичным и экологически чистым методом, позволяющим значительно улучшать контактные и адгезионные свойства полимеров, является воздействие низкотемпературной плазмы [5–7]. Для оценки адгезионных свойств полимерных пленок нами была разработана методика Т-теста на основе стандарта ASTM D3359-2002 [8] с использованием адгезионной ленты Scotch®810, позволяющая количественно определить величину сопротивления отслаиванию [9]. Проведенные исследования показали, что данная методика может быть с успехом использована для изучения изменения адгезионных свойств пленок фторсодержащих полимеров [10].

В данной работе приведены результаты изучения контактных свойств пленок ПЭТФ, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде. Представлена разработанная авторами методика Т-теста для определения сопротивления отслаиванию с использованием адгезионной ленты Scotch®810 и данные по адгезии обработанных в плазме пленок, полученные с помощью этой методики. Изучено также изменение контактных и адгезионных характеристик модифицированных пленок ПЭТФ при хранении в атмосфере воздуха при комнатных условиях.

Методика эксперимента

Объектом исследования служила промышленная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E («Superfilm», Турция) толщиной 40 мкм. Перед проведением процесса обработки в плазме образцы предварительно обезжиривали этиловым спиртом и сушили при комнатных условиях.

Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, подробно описанном в [11]. Образцы пленки ПЭТФ размером 5×5 см помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный атмосферный воздух, давление которого в системе составляло ~10–30 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 5–180 с. При указанных условиях процесса были проведены исследования кинетики обработки пленок с целью

нахождения оптимальных условий модифицирования. Было установлено, что оптимальными условиями, обеспечивающими минимальные значения краевых углов смачивания, являются: давление ~ 10 пА, ток разряда 50 мА, время обработки 50 с.

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям – полярной и неполярной (погрешность $\pm 1^\circ$). В качестве полярной жидкости была использована деионизованная вода, в качестве неполярной – глицерин. Измерения проводили как непосредственно после модифицирования пленок, так и после их хранения в течение 14 суток при комнатных условиях. Величину полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов рассчитывали по методике [12] на основании полученных экспериментально величин θ .

На рис. 1 приведена схема Т-теста на отслаивание с использованием адгезионной ленты Scotch®810.

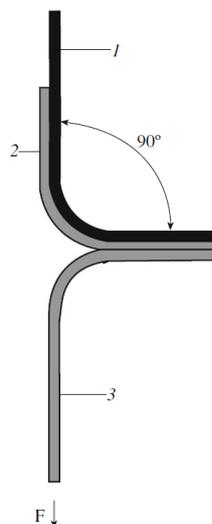


Рис. 1. Схема Т-теста для модифицированной пленки: пленка ПЭТФ (1), слой Al, нанесенный вакуумным напылением (2), лента Scotch®810 (3). F – направление силы отслаивания.

Методом термического напыления в вакууме на поверхности образцов исходной и модифицированной в разряде на аноде или катоде пленок ПЭТФ наносили слой алюминия толщиной ~ 100 нм, затем по всей длине образца с помощью резинового валика прикатывали адгезионную ленту Scotch® 810. Нагрузка на ось валика при прикатывании образцов составляла 3 кгс. Испытание на отслаивание по методу Т-теста [9] проводили на универсальной машине Autograph AGS 10 KNG фирмы Shimadzu со скоростью 100 мм/мин. В результате экспериментов получали кривую, отражающую изменение сопротивления отслаиванию (A) по длине образца. Приведенные экспериментальные данные усреднены по результатам 10 проведенных опытов.

Экспериментальные данные

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по величинам краевого угла смачивания для воды θ_v и глицерина $\theta_{глиц}$, полученные для пленок ПЭТФ, модифицированных на аноде и катоде, и измеренные непосредственно после обработки образцов, а также после их хранения на воздухе при комнатных условиях.

Таблица 1. Величины краевых углов смачивания по воде и глицерину, рассчитанные значения полной поверхностной энергии, ее полярного и дисперсионного компонентов для пленок ПЭТФ, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде .

Образец	Хранение, сутки	Угол смачивания (θ), град		Поверхностная энергия, мДж/ м ²		
		θ_v	$\theta_{глиц}$	γ	γ^p	γ^d
Исходный	–	80	73	26.5	12.4	14.1
Обработан на аноде	–	12	10	71.6	55.0	16.6
	14	46	40	52.4	34.3	18.1
Обработан на катоде	–	10	9	72.2	55.8	16.4
	14	56	46	49.1	33.7	15.4

Видно, что обработка в разряде постоянного тока на аноде и катоде приводит к значительным и практически одинаковым изменениям смачиваемости поверхности пленок и существенному увеличению их гидрофильности. Обработка в плазме в обоих случаях приводит к существенному возрастанию полной поверхностной энергии в ~2.7 раза и γ^p в ~4.5 раза. Однако, после хранения в течение 14 суток в атмосфере воздуха при комнатных условиях образцы, модифицированные на аноде, характеризуются лучшей смачиваемостью, чем образцы, модифицированные на катоде. Следует отметить, что в обоих случаях модифицированные пленки остаются гидрофильными, так как для них величина $\theta_v < 60^\circ$ [13].

В таблице 2 приведены результаты измерения сопротивления отслаиванию (A) для пленок ПЭТФ, модифицированных в оптимальных условиях на аноде и катоде, а также их изменение после хранения на воздухе при комнатных условиях в течение 14 суток. Видно, что модифицирование пленок в плазме приводит к существенному улучшению их адгезионных свойств. Величина A для пленки, обработанной на аноде, возрастает в 8.7 раза и после хранения остается в 6.8 раза больше, чем исходное значение. После модифицирования на катоде величина A возрастает в 1 раз, однако после хранения и остается в 5.4 раза больше исходной.

Таблица 2. Сопротивление отслаиванию (A) для пленок ПЭТФ, модифицированных в оптимальных условиях на аноде и катоде.

Образец		A , Н/м
Исходный		30±2
Обработан на аноде	После обработки	261±22
	Через 14 суток	204±15
Обработан на катоде	После обработки	327±23
	Через 14 суток	162±12

Полученные данные свидетельствуют, что обработка пленок ПЭТФ в разряде постоянного тока на аноде и катоде, приводит к существенной гидрофилизации поверхности полимера, сохраняющейся в течение длительного времени. Модифицирование в плазме приводит также к значительному улучшению адгезионных свойств полимера, остающихся на высоком уровне в процессе хранения.

Проведенные нами ранее методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, Фурье-ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследования химического состава и морфологии поверхности пленок ПТФЭ, модифицированных в разряде постоянного тока в атмосфере воздуха, показали, что наблюдается уменьшение содержания атомов фтора и образование полярных кислородсодержащих групп различного строения, а также увеличение шерохова-

тости поверхности [14, 15]. По-видимому, именно за счет этих структурных и морфологических изменений обеспечивается увеличение контактных и адгезионных свойств модифицированной в плазме поверхностью полимера. В настоящее время нами проводятся исследования изменений химической структуры и морфологии пленок ПЭТФ в процессе модифицирования, которые позволят объяснить полученные данные.

Литература

1. Пак В. М., Трубачев С. Г. Новые материалы и системы изоляции высоковольтных электрических машин. 2007. М.: Энергоатомиздат. 415 с.
2. Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Изучение объемно-зарядовых процессов в отдельных компонентах многослойного электроизоляционного материала, протекающих под действием электрического поля // Электротехника. 2002. № 4. С. 19–26.
3. Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Объемно-зарядовые процессы, протекающие под действием электрического поля в многослойном материале с пленкой ПЭТ-Э // Электротехника. 2002. № 4. С. 26–29.
4. Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. К вопросу об увеличении длительной электрической прочности композиционного электроизоляционного материала с полиэтилентерефталатной пленкой ПЭТ-Э // Электротехника. 2003. № 4. С. 35–39.
5. Friedrich J. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. 2012. Weinheim: Wiley. 473 p.
6. Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion / Ed. Mittal K.L. 2009. Utrecht (The Netherlands): VSP. 394 p.
7. Поциус А. Клеи, Адгезия, Технология склеивания. 2007. С-Пб.: Профессия. 376 с.
8. ASTM D3359-2002 // Composite Adherend Specimen Machining Procedure.
9. 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.
10. 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. DOI: 10.1088/1742-6596/516/1/012012.
11. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. DC discharge plasma modification of chitosan films: an effect of chitosan chemical structure // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710–718. DOI: 10.1002/ppap.201400138
12. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. 1982. N.Y.: Marcel Dekker. P. 152.
13. Wade W.L., Mannuone 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. DOI: 10.1002/app.1991.070430901
14. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шамакова Н.А., Кузнецов А.А. Воздействие разряда постоянного тока на пленки политетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 169–172.
15. 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. 99–107.