

- Kzhyshkowska, S. Tverdokhlebov Atmospheric pressure plasma assisted immobilization of hyaluronic acid on tissue engineering PLA-based scaffolds and its effect on primary human macrophages // *Materials and Design*. 2017. V. 127. P. 261-271;
5. N. Behary, A. Perwuelz, C. Campagne, D. Lecouturier, P. Dhulster, A.S. Mamede Adsorption of surfactin produced from *Bacillus subtilis* using nonwoven PET (polyethylene terephthalate) fibrous membranes functionalized with chitosan // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012. V. 90. P. 137–143;
6. Croisier F., Jerome Ch. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering // *European Polymer Journal*. 2013. V. 49. P. 780-792;
7. М.С. Пискарев, А.Б. Гильман, А.К. Гатин, А.И. Гайдар, Т.С. Куркин, А.А. Кузнецов Влияние модифицирования в разряде постоянного тока на свойства поверхности, химическую структуру и морфологию пленок полиэтилентерефталата // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 1. С. 64–70.

Влияние модифицирования в плазме на адгезионные свойства полимерных материалов

*М.С. Пискарев, *А.В. Зиновьев, А.Б. Гильман, А.С. Кечекьян, А.А. Кузнецов*
Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70, mikhailpiskarev@gmail.com,
plasma@ispm.ru

** Москва, РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,*
Проспект Вернадского, 86, zinovev.97@inbox.ru

Изучено изменение адгезионных свойств пленок политетрафторэтилена, полипиромеллитимида и полиэтилентерефталата, модифицированных в разряде постоянного тока. Проведено измерение силы отслаивания методом Т-теста по ASTM 1876-01 с использованием адгезивов различной химической природы. Показано, что воздействие низкотемпературной плазмы является эффективным методом улучшения адгезионных характеристик полимерных материалов.

The effect of plasma modification on the adhesive properties of polymer materials. M.S.Piskarev, A.V.Zinoviev, A.B.Gilman, A.S.Kechek'yan, A.A.Kuznetsov. The change in the adhesion properties of polytetrafluoroethylene, polypyromellitimide and poly(ethylene terephthalate) films modified by DC discharge was studied. The peel strength was measured by T-test method according to ASTM 1876-01 using adhesives of various chemical nature. It was shown that the treatment by the low-temperature plasma is an effective method for improving the adhesive characteristics of polymer materials.

Нет ни одной отрасли промышленности и народного хозяйства, где бы не использовали полимерные материалы различной химической природы. Во многих случаях необходимым для применения свойством является хорошая адгезия полимеров к поверхности с помощью клеев и в составе ламинированных материалов. Однако, часто поверхность полимеров является гидрофобной, а ее адгезионные характеристики низкими. В настоящее время одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов, позволяющих существенно улучшить контактные и адгезионные свойства полимеров за счет изменения химической структуры и морфологии поверхности, не затрагивая объемных характеристик, является воздействие низкотемпературной плазмы [1–3].

Данная работа посвящена изучению адгезионных свойств пленок полимеров, которые находят широкое применение в различных областях промышленности, в том числе в

электротехнике в качестве электрической изоляции и ламинированных материалов, но характеризуются низкими контактными и адгезионными свойствами поверхности – политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полипиромеллитимида (ПИ) и сверхвысокосмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)..

Объектами исследования служили пленка ПТФЭ производства ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург толщиной 60 мкм, двухосноориентированная промышленная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E («Superfilm», Турция) толщиной 40 мкм, пленка полипиромеллитимида марки ПМ-1 (ПИ) толщиной 50 мкм (ГОСТ 6–10–121–85) и пленка СВМПЭ толщиной 100 мкм.

Процесс модифицирования проводили в разряде постоянного тока по методике и на установке, которые подробно описаны нами ранее [4]. Было показано, что наибольшие изменения контактных свойств поверхности (гидрофилизация) наблюдается при обработке пленок на аноде, а оптимальными параметрами разряда являются – давление рабочего газа воздуха в системе ~20 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 60 с [5].

Адгезионные испытания проводили по международному стандарту ASTM 1876-01[6], который широко используется в научных исследованиях. Схема панели для проведения Т-теста и исследуемого образца приведены на рисунке. Пленки склеивали по схеме (а), затем нарезали на полоски шириной 10 мм. Испытания по определению силы отслаивания (A) методом Т-теста (б) проводили на разрывной машине Hounsfield Н1К со скоростью 100 мм/мин. Результат измерений – усреднение по 10 тестам.

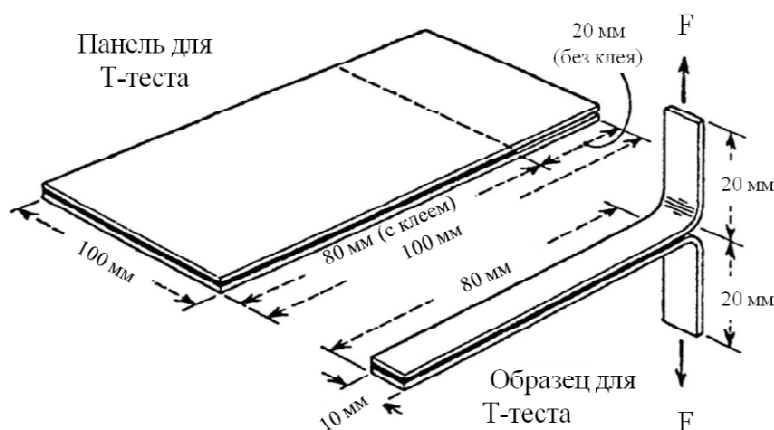


Рис.1. Схема проведения испытаний по определению сопротивления отслаивания (A) клеевых соединений пленок согласно ASTM 1876-01 методом Т-теста: (а) панель для испытаний и (б) схема Т-теста.

В экспериментах использовали несколько типов клеев:

1. Клей марки «Уран» (раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате – ПУ),
 2. Модифицированную смолу ЭД-20 горячего отверждения,
 3. Циановый эфир (ЦЭ) –4,4-метилен-бис(2,6-диметилфенил-цианат),
 4. Клей ЭВА – Evathene UE654-04 (фирма USI, Китай) – сополимер этилена с винилацетатом.
- В работе [3] нами было показано, что воздействие разряда постоянного тока на пленки ПТФЭ в указанных выше условиях приводит к значительной и устойчивой во времени гидрофилизации поверхности, а величина краевого угла смачивания по воде (θ_v) уменьшается от 123° до 33°. Для пленок ПЭТФ исходная величина $\theta_v = 80^\circ$ уменьшается до 12° [5], а для пленок ПИ от 80° до ~13° [7]. Результаты адгезионных испытаний для таких пленок приведены в таблице. Видно, что воздействие плазмы во всех случаях приводит к многократному увеличению силы отслаивания. Наибольшее увеличение A в результате модифицирования поверхности характерно для ПТФЭ, а также для всех полимеров при использовании в качестве клея эпоксидной смолы ЭД-20.

Таблица. Значения силы отслаивания (*A*) по Т-тесту ASTM 1876-01 для различных пар исходных и модифицированных на аноде в разряде постоянного тока полимеров.

Образец		<i>A</i> , Н/м		
		ЭД-20	ЭВА	ПУ
ПЭТФ/ПЭТФ	Без обработки	10±1	197±15	139±14
	Обработка в плазме	231±20	533±47	566±45
ПИ/ПИ	Без обработки	15 ± 1.2	87 ± 6	101 ± 13
	Обработка в плазме	170 ± 23	210 ± 16	589 ± 41
ПТФЭ/ ПТФЭ	Без обработки	10±1	5±0.5 (ЦЭ)	10±1
	Обработка в плазме	160±19	190±14 (ЦЭ)	290±26
ПЭТФ/ПИ	Без обработки	10±1	205±16	142±13
	Обработка в плазме	261±21	610±51	550±47
ПЭТФ/ПТФЭ	Без обработки	10±1	10±1	10±1
	Обработка в плазме	160±19	233±16	280±24
ПЭТФ/СВМПЭ	Без обработки	28±3	20±2	22±2
	Обработка в плазме	283±25	461±32	470±30

Проведенные ранее нами исследования показали, что воздействие разряда постоянного тока приводит к существенным изменениям химической структуры и морфологии поверхности полимеров [3, 5, 7]. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии было установлено, что на поверхности полимеров появляется значительное количество кислородсодержащих групп, с помощью методов атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии найдены существенные изменения ее морфологии, в том числе увеличение шероховатости. По-видимому, именно с этими факторами связано многократное увеличение адгезии модифицированных в плазме пленок полимеров.

Литература

1. Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion / Ed. Mittal K.L. 2009. Utrecht (The Netherlands): VSP. 394 p.
2. Поциус А. Клеи, Адгезия, Технология склеивания. 2007. С-Пб.: Профессия. 376 с.
3. Gilman A. B., Piskarev M. S., Yablokov M. Yu., Kuznetsov A. A. Surface Modification of Polyfluoroolefin Films by Glow Discharge // Rus. J. General Chem. 2015. V. 85. №. 5. P. 1302-1310.
4. 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 Process. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710–718.
5. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А. Влияние модифицирования в разряде постоянного тока на свойства поверхности, химическую структуру и морфологию пленок полиэтилентерефталата // Химия высоких энергий. 2019. Т. 57. № 1. С. 64–70.
6. ASTM 1876-2001 // Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).
7. Гильман А.Б., Шифрина Р.Р., Потапов В.К., Тузов Л.С., Венгерская Л.Э., Григорьева Г.А. Изменение поверхностных свойств и структуры полиимида в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 79–84.