

В. В. Ананьев, Т. Н. Перетокин, Г. Е. Заиков,
С. Ю. Софьина

МОДИФИКАЦИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ОБРАБОТКОЙ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ

Ключевые слова: адгезия, полимерные пленки, коронный разряд, адгезионная прочность, газовая среда, функциональные группы.

В статье рассмотрено влияние состава газовой среды в рабочей камере коронатора на адгезионные свойства полимерных пленок (ПВД, ПП, ПЭТ). Установлен вклад адсорбированного и растворенного кислорода, содержащегося в полимерных пленках, в повышение адгезионных характеристик. Обнаружено, что коронирование в бескислородной среде (к примеру, в азоте) позволяет достичь аналогичной величины поверхностной энергии, что и при коронировании на воздухе.

Keywords: adhesion, polymeric films, corona discharge, adhesion strength, gaseous atmosphere, functional groups.

Effect of atmospheric composition contained in working chamber of corona equipment on adhesion properties of polymeric films (LDPE, PP, PET). It is revealed how adsorbed and solute oxygen of polymeric films effects on adhesion properties. It is discovered that corona treatment in oxygen-free atmosphere (for example in nitrogen) is effective like treatment in air atmosphere.

Введение

В настоящее время многослойные и комбинированные пленки все чаще используются в упаковочной промышленности, заменяя традиционные стекло и металл, а также и однослойные полимерные пленки [1-3]. Возможность варьировать свойства многослойных систем в зависимости от сферы применения, условий эксплуатации и экономических затрат, является их преимуществом. Основными способами производства этих материалов являются: соэкструзия, ламинирование, каширование и экструзионное ламинирование. В качестве исходных компонентов применяют полимерные плёнки, бумагу, картон, алюминиевую фольгу и т.д. [4,5]. Сложность производства многослойных систем заключается в необходимости создания достаточного адгезионного взаимодействия между соединяемыми материалами. Повышение адгезионного взаимодействия часто достигается путем предварительной модификации поверхности контакта. Известны различные методы обработки. Наиболее распространенными являются: обработка поверхности субстрата растворителем, плазменная обработка, активация поверхности коронным разрядом, абразивная и химическая обработка [4]. В основном производители гибкой упаковки используют обработку коронным разрядом. Преимуществами модификации поверхности в плазме коронного разряда является: контролируемость, экономичность, высокая скорость процесса, низкая стоимость и простота оборудования. Основной проблемой этого метода является образование озона в процессе коронирования. С одной стороны, озон участвует в активации поверхности, способствуя образованию кислородсодержащих полярных групп, с другой - озон отнесён к первому, самому высокому классу опасности вредных веществ. Предельно допустимая концентрация в промышленных рабочих зонах составляет приблизительно 0,1 мг/м³ допустимое

воздействие на человека - 8 часов в день, 6 дней в неделю. С целью соблюдения этих норм на производстве необходимо устанавливать высокопроизводительные системы для удаления озона из рабочего помещения. Высокая концентрация озона оказывает отрицательное влияние не только на здоровье персонала, но и на состояние оборудования. Воздействие озона на элементы оборудования приводит к их преждевременному износу, в основном за счет коррозии. Это, в конечном счете, приводит к дополнительным расходам на дорогостоящие вытяжные устройства, промышленные фены, системы разложения озона и частый ремонт. Известно, что коронирование в воздушной среде сопровождается образованием на поверхности обрабатываемого материала кислородсодержащих групп. Эти функциональные группы являются продуктом реакции кислорода воздуха (и образовавшегося озона) с углеводородными радикалами, возникающими при ионной обработке. Они вносят существенный вклад в повышение адгезионных свойств. В научных работах, посвященных изучению коронного разряда в различных газовых средах, априори было принято, что в процессе коронирования в бескислородной среде на поверхности обрабатываемого полимера не будут образовываться кислородсодержащие группы, что должно отрицательно сказаться на эффективности обработки. Более того, предлагали дополнительно подавать кислород в зону обработки с целью повышения эффективности коронирования за счет увеличения концентрации функциональных групп на поверхности. Наше внимание привлекло практически полное отсутствие экспериментальных исследований процесса коронирования в среде, не содержащей кислорода.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка для обработки пленок коронным разрядом состоит из двух

основных элементов: блока питания и узла обработки.

Принципиальная схема для обработки пленки коронным разрядом представлена на рис. 1 [1].

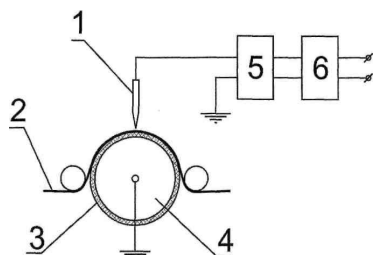


Рис. 1 - Принципиальная схема экспериментальной установки для обработки полимерных пленок высокочастотным (ВЧ) коронным разрядом: 1 - коронирующий электрод; 2 - полимерная пленка; 3 - диэлектрическое покрытие заземленного электрода; 4 - заземленный электрод; 5 - высоковольтный трансформатор; 6 - ВЧ-генератор

В качестве объектов исследования использовали образцы пленок из полипропилена (75 мкм), полиэтилена (35 мкм) и полиэтилентерефталата (20 мкм), полученных методом плоскощелевой экструзии. Коронирование проводили в режиме: сила тока 2 А, зазор между электродами 2 мм, напряжение 24 кВ. Образцы обрабатывали тремя способами: 1 – в воздушной среде; 2 - в среде, не содержащей кислорода. Для этого рабочую камеру коронатора заполняли азотом, вытесняя кислород. Контроль наличия кислорода в камере осуществляли с помощью датчика концентрации кислорода; 3 - в среде азота, предварительно удалив из пленки растворенный в объеме и адсорбированный поверхностью кислород. Удаление кислорода из пленок проводили путем вакууммирования образцов в течение 20 минут (по расчетам для диффузии кислорода из середины пленок к поверхности необходимо не более 2 минут), после чего камеру заполняли азотом и производили обработку пленки коронным разрядом. Измерение энергетических характеристик поверхности образцов проводили методом определения краевого угла смачивания с помощью микроскопа с гониометрической приставкой. В качестве тестовой жидкости применяли дистиллированную воду. Измерения краевых углов смачивания проводили при нормальных условиях. Абсолютная ошибка при определении краевого угла смачивания стандартна и составляет не более 0,5 градуса. Оценку адгезионной способности полимерных плёнок, активированных коронным разрядом, проводили путём расчёта работы адгезии по уравнению Дюпре-Юнга[2,3]:

$$W_a = \gamma_1 \cdot (1 + \cos\theta),$$

где W_a – работа адгезии, Дж/м²; γ_1 – поверхностное натяжение воды на границе с воздухом, Н/м; θ – краевой угол смачивания полимера жидкостью, °.

Адгезионную прочность измеряли методом нормального отрыва [6]. Сущность метода состоит в приклеивании цилиндрического грибка (площадь поверхности 1 см²) к окрашенной поверхности образца с помощью специального прочного и быстро отверждающегося полимерного цианакрилатного клея. Усилие нормального отрыва краски от поверхности пленки регистрируется динамометром, соединенным с грибком через гибкую сцепку. Предварительно на поверхность пленочных образцов наносили краску фирмы ПЭКСТРА (на основе полиамидной смолы) при помощи пробопечатного устройства FlexiProof 100.

Исследование химического состава поверхности образцов полимерных пленок, активированных коронным разрядом, проводили с использованием ИК-Фурье спектрофотометра ФСМ-1201, оснащенного приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены экспериментально установленные значения углов смачивания и рассчитанные значения работы адгезии для исходных образцов пленок, и пленок, обработанных в плазме коронного разряда на воздухе и в среде азота. (Результаты были получены для пленок из ПП, ПЭВД и ПЭТФ).

Таблица 1 - Углы смачивания и работа адгезии образцов из ПП

Наименование показателя	Исходная пленка	Коронирование в воздушной среде	Коронирование в среде азота
Угол смачивания, °	63	38,2	38,1
Работа адгезии, Дж/м ²	0,106	0,129	0,13

Как видно из таблицы 1, независимо от состава газовой среды в рабочей камере коронатора, наблюдается практически одинаковое изменение характеристик обработанной поверхности, отвечающих за адгезионную способность. Это можно объяснить либо образованием в ходе обработки функциональных групп, не содержащих кислорода, либо наличием растворенного в объеме и адсорбированного кислорода на поверхности плёнок.

Из рисунков 2 и 3 видно, что удаление кислорода из объема и с поверхности пленок повлияло на уровень изменения характеристик образцов, обработанных в среде азота. Наблюдаемое изменение угла смачивания и энергетических характеристик по сравнению с исходными пленками менее существенно, чем при коронировании пленок, содержащих адсорбированный кислород.

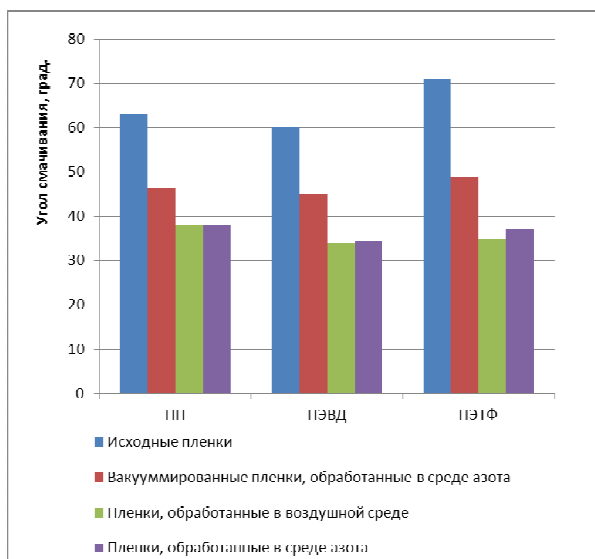


Рис. 2 - Зависимость угла смачивания от типа пленки и способа обработки

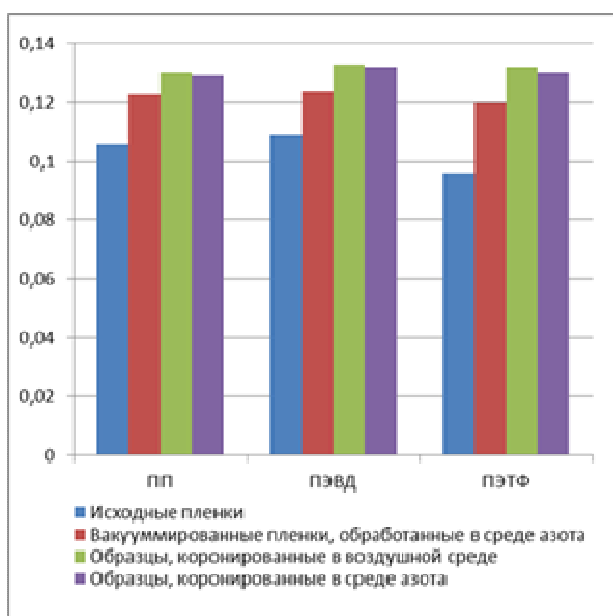


Рис. 3 - Зависимость работы адгезии (Дж/кв. м) от типа пленки и способа обработки

Анализируя результаты, представленные в таблице 1, и на рисунках 2 и 3, можно заключить, что уровень адгезионной активности у пленок, не содержащих кислорода (вторые столбцы на гистограммах рисунков 2 и 3), и обработанных плазмой коронного разряда в среде инертного газа (азота), заметно меньше, чем у исходных пленок, обработанных в среде азота (столбцы 3) или в воздушной среде (столбцы 4).

Из приведенных результатов видно, что для всех исследованных полимеров получены аналогичные зависимости.

Таким образом, можно сделать вывод, что удаление растворенного и адсорбированного кислорода приводит к снижению уровня изменения адгезионных характеристик пленок при обработке коронным разрядом. Полученные результаты можно объяснить тем, что при коронировании пленок в

среде, не содержащей кислорода, тем не менее происходит образование кислородосодержащих групп на поверхности пленки азота, в результате активирования молекул адсорбированного и растворенного газа при «бомбардировке» полимера ускоренными ионами, присутствующими или образующимися в газовой среде коронатора, в том числе и в инертной газовой среде.

Для подтверждения выдвинутых предположений были проведены исследования поверхности образцов ПП пленки методом ИК-спектроскопии с использованием приставки МНПВО. Спектры образцов, обработанных коронным разрядом в среде воздуха и азота приведены на рисунке 4.

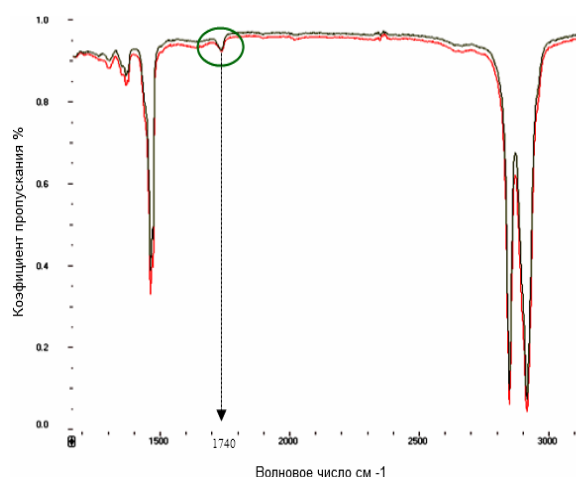


Рис. 4 - Фурье-ИК спектры МНПВО пленок ПП: красная кривая — образец, обработанный коронным разрядом в среде воздуха; черная кривая — образец, обработанный коронным разрядом в среде азота

Как видно из рисунка, спектры исследованных пленок практически идентичны.

В спектрах можно выделить пик поглощения в области 1720-1760 см^{-1} , характерный для полос поглощения валентных и деформационных колебаний карбоксильной группы ($\text{C}=\text{O}$). Это свидетельствует о справедливости предположений, что кислородосодержащие функциональные группы образуются и в процессе коронирования ПП пленки в среде азота, причем практически в той же концентрации, что и при обработке в воздушной атмосфере.

В качестве сравнения была проведена ИК-спектроскопия необработанной ПП пленки и пленки, обработанной в среде азота после удаления из нее адсорбированного и растворенного кислорода. На полученных спектрах характерные пики не были обнаружены, что говорит об отсутствии карбонильных групп на поверхности. ИК спектры, определение углов смачивания и работы адгезии позволили убедиться в том, что при проведении коронирования на воздухе или в среде азота, происходит практически одинаковое увеличение характеристик, которые принято считать определяющими адгезионную способность поверхности.

Однако одинаковый уровень работы адгезии ещё не даёт нам право утверждать, что проведение коронирования в инертной среде не идёт в ущерб эффективности обработки, поэтому, помимо работы адгезии, была оценена адгезионная прочность окрашенной пленки. Ее определяли методом нормального отрыва краски от поверхности полипропиленовой пленки. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Зависимость адгезионной прочности краски от способа подготовки образцов ПП пленки

Наименование процесса	Адгезионная прочность, Н/см ²
Необработанный ПП	2,4
Обработанный на воздухе ПП	21
Обработанный в азоте ПП	23

Проведенные исследования позволяют нам сделать следующие выводы:

1. Растворенный в полимере и сорбированный его поверхностью кислород полностью компенсирует его отсутствие во внешней среде при обработке коронным разрядом для образования такой же концентрации кислородосодержащих групп на поверхности полимера, как и при его обработке в воздушной среде.

2. Рост энергетических характеристик поверхности пленок при модификации коронным разрядом в плазме бескислородной среды также в значительной степени объясняется присутствием

адсорбированного поверхностью и растворенного в объеме полимера кислорода.

3. Обработка коронным разрядом в бескислородной среде, например, в атмосфере азота, не приводит к снижению эффективности обработки поверхности пленок и сточки зрения обеспечения повышенных значений адгезионной прочности.

Преимущества применения технологии коронирования в среде азота по сравнению с коронированием на воздухе заключаются в следующем:

1. Можно сократить расходы на использование дорогостоящих систем вентиляции, или систем каталитического разложения озона.

2. Такая обработка позволяет снизить затраты на обновление и ремонт элементов оборудования, корродирующих, или быстро разрушающихся в присутствии озона.

Литература

1. Вольфсон С.И., Гарипов Р.М., Охотина Н.А., Закирова Л.Ю., Ефремова А.А. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 5. С. 128-132.
2. Ефремова А.А., Гарипов Р.М., Носов В.В., Пешкин А.Ф. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 18. С. 174-177.
3. Заикин А.Е., Гарипов Р.М. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 20. С. 87-92.
4. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. – М.: МГУП 2008. – 474с.
5. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров – М.: Химия 1974 г. – 320с.
6. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы – Наука и технология. – М.:1991 – 484с.

© **В. В. Ананьев** – сотрудник Московского госуд. ун-та пищевых производств, kaf.vms@rambler.ru; **Т. Н. Перетокин** – сотрудник Московского госуд. ун-та пищевых производств, kaf.vms@rambler.ru; **Г. Е. Заиков** - д.х.н., проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ **С. Ю. Софьина** - к.т.н., доц. той же кафедры.