

УДК 541.64:537.52

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ АКТИВАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

Туркина Е.С., Яхнин Е.Д.

Изучено воздействие электроразрядной активации на пленку ПЭ. Активация поверхности происходит в три стадии: на первой стадии — окисление поверхностного слоя, снижение краевого угла смачивания и повышение адгезионных свойств пленки; на второй стадии становится заметна деструкция ПЭ в поверхностном слое, начинается выделение жидкогообразных продуктов, происходит дальнейшее снижение краевых углов смачивания, а прочность адгезионных соединений достигает максимальных значений; на третьей стадии краевой угол смачивания перестает изменяться, продолжается накопление жидкогообразных олигомерных веществ. Эти вещества блокируют активированную поверхность, что приводит к снижению адгезии. Наибольший эффект достигается в воздушной среде при относительной влажности 40–60%. Активное состояние поверхности сохраняется в течение нескольких месяцев.

Обработка в электрическом разряде — один из самых распространенных технических способов повышения адгезионных свойств пленки ПЭ [1–6]. Исследованию закономерностей радиационного воздействия на поверхность полимеров, в частности ПЭ, посвящено большое число работ [3, 7–12]. Тем не менее до сих пор многие исследователи придерживаются различных взглядов на особенности механизма активации поверхности ПЭ. Одни [8, 13, 14] считают главным фактором в активационном эффекте образование на поверхности кислородсодержащих групп, другие [8, 15] — увеличение ненасыщенности, третьи [4, 16, 17] придают большое значение изменению реологических свойств поверхностного слоя.

В настоящей работе решалась задача активации поверхности пленки ПЭ при воздействии на нее электрического разряда с целью обеспечения возможности дублирования пленки с полиграфическим оттиском на бумаге [18]. Необходимость учета множества факторов, которые могут влиять на эффект активации и качество дублированного материала, требовала более ясного понимания механизма активационного процесса в целом. Поэтому данная работа была посвящена установлению последовательности и интенсивности различных физических и химических процессов, определяющих активационный эффект.

При исследовании процесса активации обработку ПЭ пленки проводили в специально сконструированном лабораторном разрядном устройстве [19], при изучении процесса дублирования в технологическом варианте (пригодном для промышленного использования) пленку из рулона активировали в устройстве, состоящем из узла протяжки и узла активации, а также на промышленном оборудовании для активации полимерных пленок фирм «МАРО» и «Softal». Во всех случаях в разрядном устройстве был одинаков межэлектродный зазор и одинаковый диэлектрический барьер на опорном электроде.

Учитывая многочисленные наблюдения [3, 13, 20, 21], указывающие на симбатность изменений смачиваемости и адгезионных свойств пленки при разных режимах активации, предполагали оценивать активационный эффект по краевому углу смачивания пленки водой и в последующем по прочности адгезионных соединений, образуемых активированной пленкой с каким-либо другим материалом. Изучение зависимостей адгезионных свойств поверхности пленки ПЭ (прочности  $A$  адгезионных соединений пленки с красочным оттиском) и ее смачиваемости (краевого угла  $\theta$  сма-

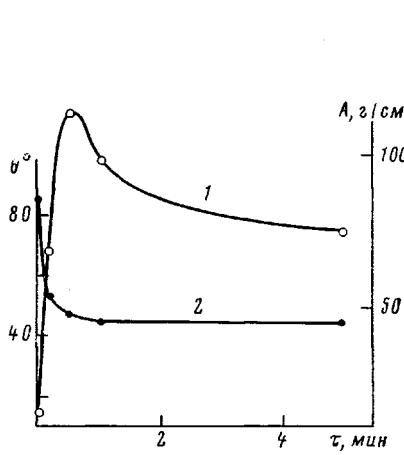


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость прочности адгезионного соединения  $A$  пленки с оттиском (1) и краевого угла смачивания  $\theta$  (2) от продолжительности  $\tau$  обработки пленки в электрическом разряде

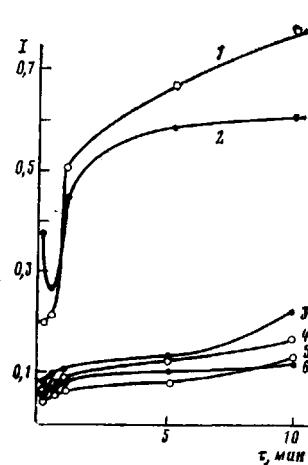


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности  $I$  полос поглощения в ИК-спектре пленки ПЭ от времени ее активации в электрическом разряде на воздухе (1, 2), в углекислом газе (3, 4) и азоте (5, 6): 1, 4, 5 – 1720, 2, 3, 6 –  $1640 \text{ cm}^{-1}$

чивания пленки водой на границе с воздухом) от продолжительности  $\tau$  обработки пленки в электрическом разряде (рис. 1) показало, что соответствие между изменениями этих показателей наблюдается только при кратковременном воздействии разряда; при  $\tau$ , превышающем некоторое критическое значение, которое при обработке в лабораторном устройстве составляло 30 с, это соответствие нарушается. Возможно, что противоречивые данные об изменении  $A$  и  $\theta$ , полученные разными авторами, обусловлены различными условиями обработки пленки ПЭ, т. е. проведением активации в разных временных диапазонах [17, 20, 22].

Поэтому в первую очередь представляло интерес выяснить причины немонотонного изменения адгезионной активности поверхности при закономерном и непрерывном увеличении ее смачиваемости и установить факторы, ответственные за изменение указанных свойств на разных стадиях процесса активации.

Повышение адгезионных свойств в соответствии с многочисленными литературными данными [3, 7, 8, 23, 24] по изменению ИК-спектров ПЭ, объясняют обычно появлением на его поверхности кислородсодержащих групп и двойных связей. Литературные и справочные данные по ИК-спектрам активированного в разряде ПЭ относятся к длительным воздействиям разряда. Важно было попытаться уловить эти изменения при малых временах активации. Сделать это обычными методами даже при снятии спектров отражения не удается. Для этой цели применили метод нарушенного полного внутреннего отражения с использованием поляризованного света, что позволило уловить изменение интенсивностей соответствующих полос в спектрах.

Поскольку речь шла о появлении кислородсодержащих групп на поверхности, опыты проводили в разных газообразных средах. На рис. 2 показаны изменения интенсивностей полос поглощения групп  $C=O$  и связей  $C=C$  в ИК-спектрах при обработке пленки в потоках воздуха, углекислого газа и азота. Как видно из рис. 2, уже при малом времени действия разряда на поверхности ПЭ обнаруживаются кислородсодержащие группы и двойные связи. Во всех случаях наблюдается появление одних и тех же полос, наиболее интенсивно они меняются в воздушной, т. е. в кислородсодержащей среде. Усиление расслаивания адгезионного соединения бумаги с неактивированной пленкой составляет 35–45 г/см, с пленкой, активированной в воздухе, 80–90 г/см, а в токе углекислого газа 50–

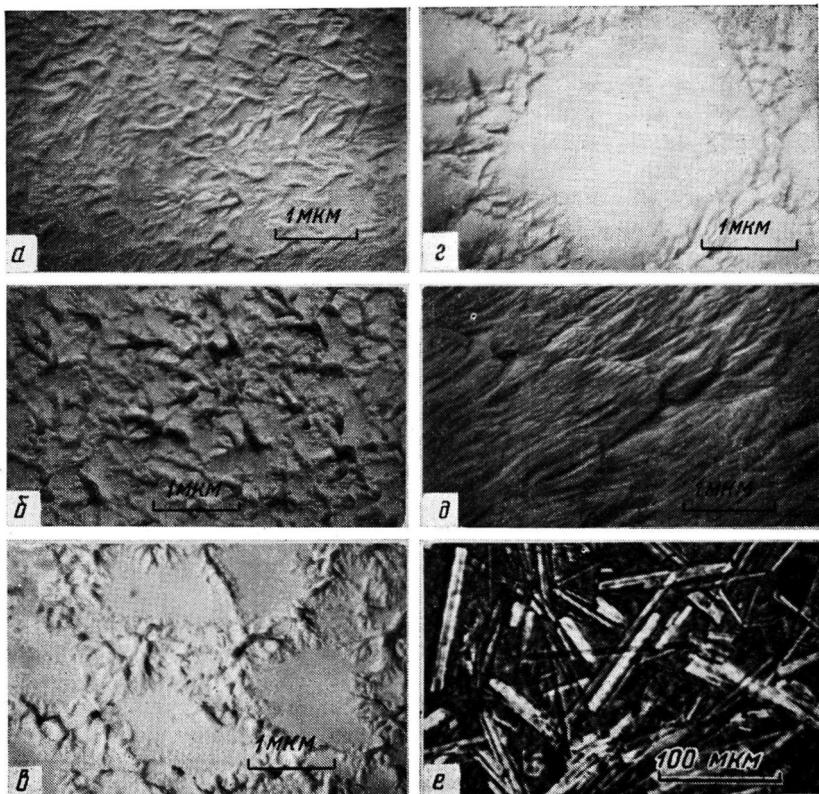


Рис. 3. Морфологическая структура поверхности исходной пленки ПЭ (а) и ее изменение при активации в течение 10 с (б), 10 и 30 мин (в, г), 5 ч (е), а также пленки, промытой четыреххлористым углеродом (д)

60 г/см. Эти данные согласуются с представлениями о том, что причиной повышения адгезионных свойств ПЭ и при кратковременном воздействии разряда можно считать появление на его поверхности активных кислородсодержащих функциональных групп. Однако появление этих групп не может объяснить последующего снижения адгезионных свойств поверхности (рис. 1). Сложный и немонотонный характер изменения адгезионной прочности свидетельствует о протекании на поверхности пленки ПЭ во время активации ряда процессов, по разному влияющих на адгезию.

В процессе исследования был обнаружен, как нам представляется, весьма важный факт. При снятии ИК-спектров после удаления из прибора образца активированной пленки на кристалле KRS оставалось вещество с характерными полосами поглощения в области 1045 и 1020 см<sup>-1</sup>, которое удалялось с поверхности кристалла промывкой четыреххлористым углеродом. Таким образом, на поверхности активируемой в электрическом разряде пленки ПЭ выделяется вещество, растворимое в четыреххлористом углероде, содержащее полосы поглощения в области 1045 и 1020 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям групп CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> и валентным колебаниям групп =C—O—C.

Мы проверили факт появления на поверхности пленки новых веществ и оценили их молекулярную подвижность, измеряя тангенс угла механических потерь в поверхностном слое активированного ПЭ по методу Мандельштама — Хайкина. Оказалось, что по мере увеличения времени действия разряда tg δ возрастает с 2–3 до 12–15, т. е. до значений, соответствующих олигомерным веществам с  $M \sim 1000$ . Появление на поверхности ПЭ жидкобразных веществ при длительном воздействии разряда известно [8]. В наших опытах было установлено, что такие вещества начинают появляться очень быстро.

При анализе морфологических изменений, происходящих в поверхностных слоях ПЭ, методом электронной микроскопии<sup>1</sup> было обнаружено, что уже при кратковременной активации исходная морфологическая структура претерпевает заметные изменения. На поверхности появляется морфологическая картина, напоминающая сетку (рис. 3, а–г), в ячейках которой отсутствует какая-либо структура. Бесструктурность характерна для жидкобразных, аморфных олигомерных веществ. Поэтому можно предположить, что ячейки между фибрillами представляют собой скопление жидкобразных продуктов деструкции ПЭ, маскирующих исходную фибрillярную структуру. При увеличении продолжительности активации площадь бесструктурных зон увеличивается. Предположение о том, что бесструктурные зоны представляют собой скопление жидкобразных веществ, подтверждается также и тем, что часть этих веществ переходит на реплику [25]. С течением времени в них происходит процесс кристаллизации. Хорошо оформленные кристаллы низкомолекулярных веществ на поверхности пленки ПЭ при длительной активации обнаруживаются при наблюдении уже в обычный оптический микроскоп (рис. 3, е). Интересно, что после промывки поверхности активированной пленки ПЭ четыреххлористым углеродом характер структуры, определяемый методом реплик, становится почти таким же, как у исходного ПЭ, бесструктурные зоны пропадают (рис. 3, д).

Таким образом, снижение усилия расслаивания (рис. 1, правая часть кривой 1) можно объяснить тем, что выделяющиеся олигомерные вещества блокируют активные участки поверхности ПЭ. Эти данные приводят к предположению об еще одном ( помимо увеличения содержания полярных групп) важном факторе, вызывающем повышение адгезионных свойств пленки. Переход высокомолекулярного вещества в низкомолекулярное должен проходить через стадию разрыва цепей макромолекул, а следовательно, через стадию снижения ММ полимера в поверхностном слое – стадию его размягчения, что должно способствовать увеличению истинной площади контакта полимера с подложкой при образовании адгезионного соединения. Такое снижение ММ в данном случае должно быть адекватно снижению температуры размягчения тонкого поверхностного слоя ПЭ, что косвенно подтверждается данными, приведенными на рис. 4.

Проведенные исследования в совокупности позволяют яснее представить последовательность структурных и химических изменений, происходящих на поверхности пленки ПЭ при воздействии на нее электрического разряда, что изображено на рис. 5.

На первой стадии происходит окисление поверхностного слоя, что сопровождается увеличением концентрации групп C=O и связей C=C (рис. 5, а, кривые 1, 2). Это приводит к снижению краевого угла смачивания и повышению адгезионных свойств пленки (рис. 5, в, г). На этой стадии начинается также изменение микроструктуры поверхностного слоя (рис. 3). На второй стадии, наряду с процессами окисления, становится заметной деструкция ПЭ в поверхностном слое и его размягчение, происходит также удаление из поверхностного слоя продуктов деструкции с повышенным содержанием связей C=C и групп C=O. В связи с этим общее содержание групп C=O в поверхностном слое на этой стадии практически не меняется (рис. 5, а, кривая 2), а содержание связей C=C даже уменьшается (рис. 5, а, кривая 1); начинается выделение жидкобразных продуктов на поверхности, что подтверждается увеличением размеров бесструктурных зон на электронно-микроскопических снимках (рис. 3), а также увеличением tg δ (рис. 5, б). На этой стадии происходит дальнейшее снижение краевых углов смачивания, а прочность адгезионных соединений достигает максимальных значений (рис. 5, в, г). При этом допустимо предположить, что пока еще небольшое количество жидкобразных веществ, выделившихся на этой стадии, вследствие пластифицирующего действия способствует повышению адгезии. В последующем достигается пре-

<sup>1</sup> Электронно-микроскопические исследования проведены Ю. В. Дембовской.

Рис. 4. Влияние температуры каландра (усиление 30 мН, скорость 4,5 м/мин) на прочность адгезионного соединения активированной ПЭ с бумагой (1), оттиском черной краской (2), оттиском голубой краской (3) и неактивированной пленки ПЭ с бумагой (4), оттиском черной краской (5) и оттиском голубой краской (6)

Рис. 5. Обобщенная схема изменения различных физико-химических параметров пленки ПЭ, характеризующих свойства поверхности, в зависимости от длительности электроразрядной активации на разных стадиях: а — относительная интенсивность полос поглощения (1 и 2 — концентрации групп C=O (1) и связей C=C (2)); б — тангенс угла механических потерь; в — адгезионная прочность; г — краевой угол смачивания

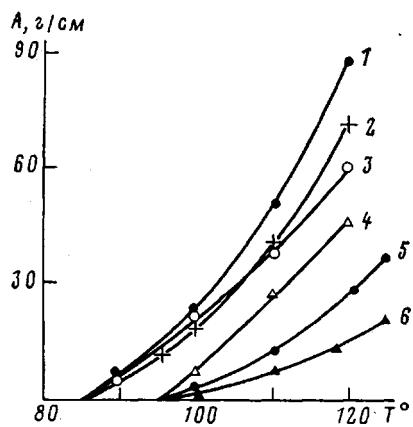


Рис. 4

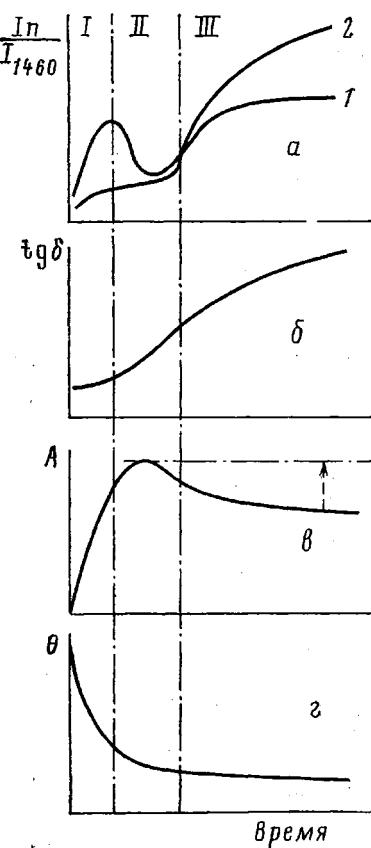


Рис. 5

дельная окисленность поверхностного слоя, краевой угол смачивания перестает изменяться. В то же время продолжается накопление жидкогообразных олигомерных веществ, о чем свидетельствует продолжающееся повышение  $\text{tg } \delta$ . Эти вещества блокируют активированную поверхность, что приводит к снижению адгезии (третья стадия). При промывке поверхности четыреххлористым углеродом жидкогообразная фаза удаляется, и наблюдается частичное восстановление адгезионных свойств (рис. 5, в, стрелка).

Продолжающееся монотонное снижение краевого угла смачивания на всех стадиях активации (рис. 5, г), обусловлено продолжающимся увеличением полярности и, следовательно, смачиваемости водой веществ, образующих поверхностный слой пленки. Из-за жидкогообразности этих веществ в диапазоне третьей стадии активации наблюдается не повышение, а снижение прочности адгезионных соединений оттисков на бумаге с активированной поверхностью ПЭ.

Изложенные выше результаты приводят к трем важным практическим выводам: активация пленки должна быть ограничена по времени, обработку следует прекращать до начала третьей стадии активации, так как при длительном действии разряда может наблюдаться снижение адгезии; активация на первой стадии строго антибатна изменениям краевого угла, поэтому на этой стадии краевой угол может служить однозначным критерием активационного эффекта; необходимое повышение адгезионных свойств происходит за очень короткий промежуток времени и поэтому их можно обеспечить при непрерывной активации пленки из рулона.

Было установлено также, что эффект активации в естественных условиях сохраняется в течение многих месяцев, поэтому процесс дублирования не обязательно должен следовать сразу же за процессом активации. Непродолжительное действие температуры и давления (до 120° и 10 МПа) вызывает некоторое снижение эффекта, однако уровень его остается до-

статочным для практического использования. Наибольший эффект достигается при активации в воздушной среде при 40–60% относительной влажности воздуха.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные пленочные материалы / Под ред. Гуля В. Е. М.: Химия, 1976, с. 130.
2. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1974, с. 369.
3. Мак-Келви Д. М. Переработка полимеров. М.: Химия, 1965, с. 176.
4. Гольдберг М. М., Корюкин А. В., Кондрашов Э. К. Покрытия для полимерных материалов. М.: Химия, 1980, с. 26.
5. Yvey Z. H. W. Plast. South Africa, 1976, v. 6, № 1, p. 35, 39, 42, 45.
6. Bradshaw K. Print. Equip. and Mater., 1977, v. 14, № 159, p. 20.
7. Зельцер Ю. Г. Пласт. массы, 1977, № 9, с. 61.
8. Багиров М. А., Малин В. П., Абасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку: Элм, 1975. 166 с.
9. Sonkin R. M. Plast. Engng, 1977, v. 33, № 1, p. 50.
10. Койков С. Н., Фомин В. А. Пласт. массы, 1971, № 3, с. 43.
11. Чалых А. Е., Петрова И. И., Василенко Ж. Г., Герасимов В. И., Брусянцева В. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1289.
12. Старцев В. М., Чалых А. Е., Менахов С. А., Санжаровский А. Т. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 836.
13. Подвояцкая М. Д., Пустовалов А. М., Николаев А. Н., Гуль В. Е. Пласт. массы, 1968, № 11, с. 45.
14. Багиров М. А., Гезалов Х. Б., Керимов М. К. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 746.
15. Койков С. Н., Фомин В. А. Пласт. массы, 1971, № 2, с. 31.
16. Койков С. Н. В кн.: Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 159.
17. Hansen R. H., Shonhorn H. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, № 3, p. 203.
18. Туркина Е. С., Яхнин Е. Д., Балог И. И. Полиграфия, 1980, № 5, с. 23.
19. Туркина Е. С., Балог И. И., Яхнин Е. Д. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 794.
20. Самарина Л. Д., Левина Т. Г., Тюлина Р. М., Левина Н. М., Майская В. С. Пласт. массы, 1978, № 3, с. 21.
21. Полежаев В. Б., Онатий И. З., Подвояцкая М. Д., Савинова Н. А. Пласт. массы, 1977, № 5, с. 30.
22. Shonhorn H., Hansen R. H. J. Appl. Polymer Sci., 1967, № 11, p. 146.
23. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 95.
24. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976, с. 207.
25. Яхнин Е. Д., Дембовская Ю. В., Туркина Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 731.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт комплексных проблем  
полиграфии

Поступила в редакцию  
5.VIII.1983

#### ON REGULARITIES OF ACTIVATION OF POLYETHYLENE FILM IN ELECTRICAL DISCHARGE

*Turkina Ye. S., Yakhnin E. D.*

##### Summary

The action of electrical discharge activation on PE film has been studied. The activation of the surface proceeds in three stages: on the first stage the surface layer is oxidized, the contact angle is decreased and adhesion properties of a film are increased. On the second stage the degradation of PE in the surface layer begins accompanied by evolution of liquid products and by further decrease of contact angles, the strength of adhesional compounds attains the maximal values. On the third stage the contact angle becomes constant, the liquid oligomer compounds are accumulated. These compounds block the activated surface and decrease the adhesion. The strongest effect is observed in the air medium at relative humidity being equal to 40-60%. The active state of the surface remains during several months.