

УДК674-419.3+678.06:537.5

**М. М. Ревяко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**А. Ф. Петрушеня**, аспирант (БГТУ);**О. Я. Толкач**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**ОБРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Работа посвящена исследованию возможности использовать метод обработки поверхности пленки из полиэтилена высокого давления коронным разрядом с целью увеличения его поверхностной энергии и адгезионного взаимодействия для получения слоистых композиционных материалов на основе березового шпона. Установлено, что обработка коронным разрядом ведет к образованию на поверхности полимера функциональных групп и увеличению адгезионного взаимодействия между компонентами в композиционном материале. Полученный материал удовлетворяет по физико-механическим показателям нормативным документам на фанерную продукцию, которая является аналогом разрабатываемого материала.

The work is devoted to the research of the possibility of using of the a corona treatment method of the film surface produced from the low density polyethylene for the purpose of increasing of its surface energy and adhesive interaction for the reception of laminated composite materials on the basis of a birch veneers. It is established that corona treatment conducts to the formation of functional groups on the polymer surface and to the increasing of adhesive interactions between the components of the composite material. This material satisfies on physic mechanical properties to standards on plywood production which is the analogue of the developed material.

**Введение.** Термопласты получили широкое распространение практически во всех областях народного хозяйства, поэтому создание композиционных материалов на их основе представляет интерес в настоящее время. При этом все чаще наблюдается заинтересованность в области создания композиционных материалов с использованием натуральных волокон. Способность термопластов размягчаться при нагревании расширяет технологические возможности формования изделий из них в сравнении с реактопластами. А то обстоятельство, что температура перехода термопластичных полимеров в вязкотекучее состояние относительно невысока, делает их подходящим связующим для натуральных волокон в композиционных материалах. Таким образом, смесь из термопластов и древесных частиц или волокон может быть переработана методами, применяемыми в технологии полимеров: экструзией, литьем, прессованием.

Древесно-полимерные композиционные материалы заняли свою нишу в области промышленного и потребительского применения в качестве деталей автомобилей, строительных элементов, садовых и парковых конструкций.

Свойства получаемого материала определяются свойствами полимерной матрицы, свойствами частиц древесины и характером связей и взаимодействий между ними. Для получения качественных материалов необходимо стремиться к увеличению связи между полимерной матрицей и наполнителем. Значение прочности такой связи будет ниже, если одна или обе поверхности неполярны.

**Основная часть.** Целью исследования является получение слоистого композиционного материала на основе крупнотоннажного, относительно дешевого, нетоксичного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и березового шпона. При этом ПЭВД является материалом инертным и неполярным, поэтому для увеличения его адгезионного взаимодействия с компонентами древесины необходимо модифицировать его поверхность. Существуют различные методы модификации поверхности полимерной пленки: как химические, так и физические. Мы рассмотрим возможность использования электрофизических методов модификации поверхности ионизированными газами для получения композиционного материала. Самыми распространенными методами, которые используются для обработки пленки ионизированными газами, являются:

- обработка пламенем;
- обработка коронным разрядом;
- обработка плазмой в вакууме;
- обработка плазмой на воздухе.

Все эти методы, в целом, одинаковы в том, что газ на поверхности пленки ионизируется либо с помощью электрического поля, либо с помощью химической реакции. Для дифференциации различных методов необходимо рассмотреть способы ионизации, а также плотность электронов и электронную температуру, генерируемую с помощью различных методов [1].

Обработка пламенем применяется для усиления адгезии при использовании некоторых адгезионных технологий. Она осуществляется за счет направления пламени горения, обычно

пропанового или бутанового пламени, на поверхность подложки. Электронная плотность и, следовательно, коэффициент объемной ионизации пламени выражаются самыми низкими значениями для плазм, используемых для обработки поверхности.

Системы обработки коронным разрядом обычно являются типичными усилителями адгезии при экструзии, здесь ионизация создается подачей высоковольтного и высокочастотного тока на два противоэлектрода, из которых по крайней мере один изолирован диэлектриком. Это создает разряды, похожие на стримерные, которые ионизируют искровой промежуток. Хотя эта технология уже давно хорошо зарекомендовала себя, у нее все же имеются некоторые существенные недостатки. Разряды стримерного типа очень неоднородны, и было доказано, что как только стример попадает на поверхность полимера, он оставляет местный разряд, который, в свою очередь, притягивает следующий стример к точно тому же месту. Результатом является локализованная обработка. Таким образом, максимальным уровнем обработки, которого можно достигнуть, является одинаковое количество обработанных и необработанных зон. Еще одним недостатком обработки коронным разрядом является то, что для того чтобы создать разряд, необходимо высокое напряжение. Напряжение может быть достаточно высоким для создания разряда на обратной стороне быстро двигающихся полотен, что, в результате, дает обработку и обратной стороны.

При обработке плазмой в вакууме низкое давление в вакуумных камерах для нанесения покрытий позволяет вырабатывать однородную плазму, которую можно использовать для высокоэффективной обработки поверхностей полимера.

Важнейшей особенностью плазмы низкого давления является большое, достигающее двух порядков величины, превышение средней энергии электронов над энергией нейтральных частиц. Именно этот факт определяет все особенности вакуумной плазмы, химически активные частицы которой образуются преимущественно в результате электронных соударений.

Технология широко используется для нанесения покрытия на полотно и обработки трехмерных объектов, таких как автомобильные бамперы. Однородность плазмы позволяет получать высокое качество обработки.

Высокая функциональность однородного плазменного разряда в вакууме заставляла искать способы получения однородного тлеющего разряда при атмосферном давлении, что сделало бы эту технологию применимой для экструзионных процессов при атмосферном давлении.

Зарубежные компании EnerconIndustries и Sigma Technologies International разработали линейный источник излучения, который может давать стабильный тлеющий разряд для атмосферной плазменной обработки (APT – Atmospheric plasma treatment). Ряд существенных отличий данной технологии от технологии обработки коронным разрядом представлен ниже.

Для того чтобы получить стабильный тлеющий разряд, свободный от стримерных разрядов, необходимо использовать инертные газы, высокие метастабильные фазы которых позволяют создавать устойчивый тлеющий разряд. Для того чтобы свести потребление этих газов к минимуму, газ впрыскивается непосредственно в искровой промежуток. Такой метод позволяет осуществлять инжекцию и других газов для обработки, которые становятся высоко ионизированными в разряде и позволяют потребителям создавать необходимый химический состав обрабатываемого полимера.

В отличие от обработки коронным разрядом, где разряд носит стримерный характер, APT создает однородное тление в искровом промежутке. Это позволяет осуществлять однородную обработку поверхности пленки. Таким образом достигается более высокое качество обработки поверхности.

Напряжение, необходимое для того, чтобы создать газовый разряд, снижено по сравнению с системами обработки коронным разрядом.

Электрофизические методы активации обладают рядом существенных технологических и экономических преимуществ: высокая скорость обработки; равномерность обработки; регулируемая степень воздействия; отсутствие взрывоопасных испарений; сокращение расходов на растворители и праймеры.

В любых химических превращениях полимеров, ведущих к их разрушению, главная роль принадлежит конкурирующим процессам деструкции и сшивания макромолекул [2]. Это справедливо и для химических превращений, инициируемых в полимерах плазмой.

Роль термической деструкции полимеров при обычных режимах плазменного модифицирования невелика ввиду сравнительно невысокой рабочей температуры. Влияние температуры проявляется, прежде всего, в кинетике инициируемых плазмой процессов.

Возможность развития фотоиницированных процессов плазмоллиза определяется соотношением спектра излучения плазмы и спектра поглощения полимера.

Главными продуктами фотолиза полиолефинов являются молекулярный водород и низкомолекулярные соединения с двойными связями. При фотолизе галогенсодержащих полимеров

выделяются галогеноводородные соединения. Выделение газообразных продуктов сопровождается формированием системы двойных связей и сшивок. Предполагается, что образование полиеновых связей является результатом отщепления галогеноводорода. Эти процессы, хорошо известные из фотохимии полимеров [3, 4], по-видимому, играют существенную роль в плазмоллизе полимеров.

Известно, что сшивание и деструкция являются необратимыми радиационно-химическими процессами, которые приводят к наиболее значительным изменениям физической структуры и химического строения полимерных материалов. Процессы структурирования и деструкции происходят одновременно, а соотношение между ними зависит от строения полимера.

Во время обработки коронным разрядом электроны вызывают разрушение длинных цепей, приводящее к увеличению свободных связей. Свободные связи образуют карбонильные группы с высокой поверхностной энергией благодаря взаимодействию атомов озона, создаваемых электрическим разрядом. Сохраняются физико-механические свойства материала, так как электроны воздействуют на слой, толщина которого менее 0,1 мкм. Требуемая мощность генератора зависит от типа материала и обрабатываемой площади пленки.

С целью получения композиционного материала на основе термопластичного полимерного связующего и натурального слоистого наполнителя нами был выбран способ увеличения связи между компонентами методом обработки коронным разрядом, так как этот метод наиболее распространен и не требует усложнения конструкции технологического оборудования, в отличие от метода обработки плазмой на воздухе.

В качестве исходных материалов для композиционного материала были выбраны полиэтиленовая пленка марки 15803-020 и композиция 177-353 (белая), обработанные и необработанные коронным разрядом. В качестве слоистого натурального наполнителя выбран шпон березовый толщиной 1,5 мм.

Для обработки пленки использовали промышленную установку со следующими характеристиками: сила тока 10 А, частота 30 кГц.

Качество обработки контролировали методом определения краевого угла смачивания водой, а также экспрессным методом при помощи фломастера с тестовыми чернилами. Последний метод является стандартным при нанесении печати на полимерные пленки и рассчитан на величину поверхностного натяжения ( $40 \pm 2$ ) дин.

Сущность метода с тестовыми чернилами заключается в нанесении чернил на обработанную поверхность с последующим приклеива-

нием и отклеиванием липкой ленты. За положительный результат принимается тот, в котором после отклеивания на липкой ленте не остается чернил. По результатам данных опытов было установлено, что пленки, прошедшие обработку, удовлетворяют требованиям, а величина поверхностного натяжения на пленке составляет не ниже 38 дин. Однако этот метод более качественный, чем количественный, поэтому пленки подвергли испытанию по определению краевого угла смачивания для более точного расчета уровня обработки поверхности коронным разрядом. На основании краевых углов смачивания была рассчитана работа адгезии по уравнению Дюпре – Юнга, а результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

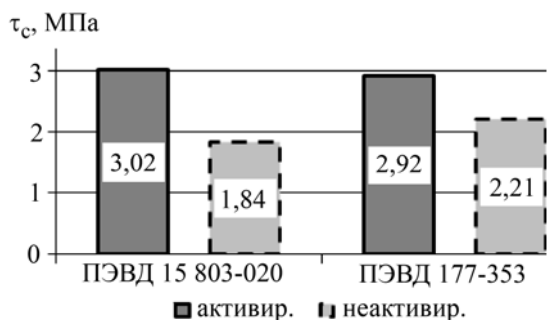
#### Результаты определения краевого угла смачивания

Материал	Краевой угол смачивания, °	Работа адгезии, Дж/м <sup>2</sup>
ПЭВД 15803-020, обработанный	68,9	$106,6 \cdot 10^3$
ПЭВД 15803-020, без обработки	62,3	$99,0 \cdot 10^3$
ПЭВД 177-353, обработанный	77,6	$121,6 \cdot 10^3$
ПЭВД 177-353, без обработки	47,8	$88,1 \cdot 10^3$

Из экспериментальных данных следует, что пленочная композиция марки 177-353 имеет уровень обработки выше, чем пленка марки 15803-020. Адгезия к воде увеличилась на 7,7 и 38% соответственно для пленок марки 15803-020 и композиции 177-353. Это может быть связано с тем, что в процессе обработки коронным разрядом при разрыве молекулярных цепочек поверхность полимерной пленки становится более шероховатой и открывается доступ к красителю, в качестве которого используется диоксид титана. Так как диоксид титана обладает хорошей смачиваемостью, то пленка, содержащая его и обработанная коронным разрядом, показывает результаты выше. Ввиду таких особенностей метода определения краевого угла смачивания он не может быть рекомендован для определения адгезионной способности полимера к наполнителю и может лишь косвенно характеризовать эту величину.

Различия в реакции на обработку коронным разрядом также могут быть обусловлены следующими факторами: а) отклонениями в молекулярной структуре в результате процесса экстракции; б) температурой материала в момент подачи на установку для обработки коронным разрядом; в) содержанием добавок; г) временем хранения пленки после обработки.

Для контроля значения величины адгезионного взаимодействия мы воспользовались методом определения предела прочности при сдвиге по клеевому слою. Сущность метода заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой. Метод выполняется по ГОСТ 28840-90. Результаты экспериментов по данному методу представлены на рисунке.



Результаты определения предела прочности при сдвиге по клеевому слою

В опыте на краевой угол смачивания белая пленка показала результаты значительно выше, однако в опыте на определение предела прочности при сдвиге пленки, обработанные коронным разрядом, показали одинаковый результат: как белая композиция, так и пленка без красителя.

Существуют также предпосылки к тому, что краситель может вымываться на поверхность пленки, выступая в качестве антиадгезионной смазки, и тем самым снижать адгезионную прочность на границе полимер – древесина. Поэтому для определения физико-механических показателей композиционного материала была выбрана пленка марки 15803-020, обработанная и необработанная коронным разрядом. Композиционный материал получали следующим способом. Собирали пакет, чередуя листы шпона с листами пленки. Затем полученный пакет прессовали при заданной температуре 180°C, удельном давлении 1,8 МПа и выдержке на прогрев в течение 5 мин. После прессования образцы проходили стадию остывания и кондиционирования, после чего подвергались испытаниям стандартными методами для фанерной продукции. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Физико-механические характеристики композиционного материала (ПЭВД 15803-020)**

Показатель	После обработки	Без обработки
Предел прочности, МПа при скальвании	3,01	1,58
изгибе	87,5	72,8
растяжении	38,6	25,3

Из экспериментальных данных видно, что композиционный материал, полученный с использованием пленки из полиэтилена высокого давления марки 15803-020, обработанной коронным разрядом, почти в два раза превосходит образцы, полученные с использованием пленки без данной обработки, по показателю предела прочности при скальвании.

**Заклучение.** Таким образом, нами было установлено, что метод обработки пленки коронным разрядом может быть успешно использован для получения слоистого композиционного материала на основе древесного шпона, при этом такая обработка значительно увеличивает адгезионное взаимодействие между компонентами на границе раздела фаз.

Полученные образцы композиционного материала полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 3916.1-96 на фанеру общего назначения.

### Литература

1. Плазменная обработка пленок / Новые технологии переработки пластмасс [Электронный ресурс]. – 2010 – Режим доступа: <http://www.polymer.ru>. – Дата доступа: 24.03.2010.
2. Эмануэль, Н. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
3. Гиллет, Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах / Дж. Гиллет. – М.: Мир, 1988. – 435 с.
4. Дорофеев, Ю. И. Фотохимические процессы под действием вакуумного ультрафиолетового излучения / Ю. И. Дорофеев, В. Е. Скурят // Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. – М.: ВИНТИ, 1983. – Т. 3. – С. 169–176.

Поступила 25.02.2011