

УДК 553/521 (629.1.05) (575.2) (04)

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А.В Токарев

Исследуется воздействие барьерного разряда на полиэтиленовые изделия сложной геометрии с целью повышения поверхностной энергии. Разработана система активации поверхности полиэтиленовых пробок для последующей печати логотипов.

Ключевые слова: полимерные материалы; модификация поверхности; низкотемпературная плазма; барьерный разряд; высоковольтный преобразователь; поверхностная энергия, смачиваемость.

Известно, что полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов, обладают химически инертными и непористыми поверхностями с низким поверхностным натяжением, что затрудняет образование связей с подложками, печатными красками, покрытиями и клеями [1]. Среди различных пластиков самую низкую поверхностную энергию имеют полиэтилен и полипропилен, которые чаще всего подвергаются обработке для улучшения их адгезионных свойств.

Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие на них низкотемпературной плазмой [2, 3]. Экологически чистые методы обработки полимеров плазмой значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются такие агрессивные реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы и их соединения.

Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять его контактные свойства: смачивание, адгезию к тонким слоям металла, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п. Улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве

рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы. Под воздействием плазмы поверхность полимера может становиться как гидрофильной, так и более гидрофобной [4].

Наиболее важной особенностью данных методов является то, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100 Å до нескольких микрон. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала.

Поверхностная обработка увеличивает смачиваемость поверхности и улучшает ее способность к образованию связей с растворителями, клеями, покрытиями и материалами для экструзионного покрытия. Для этого поверхностная энергия пластика должна быть выше поверхностного натяжения жидкости.

Для модификации пленочных материалов наиболее широкое распространение получили системы на основе барьерного разряда (БР) [5–7]. Система обработки БР предназначена для повышения поверхностной энергии полимерных пленок. В результате обработанный материал демонстрирует более высокие печатные и адгезионные свойства, а также прочность ламинирования.

Систему обработки БР в самой простой форме можно сравнить с конденсатором (рисунок 1). Напряжение подается на верхнюю обкладку, в роли которой выступает электрод (а). Диэлектрическая часть конденсатора в системе обработки БР состо-

ит из воздушного зазора (б), движущейся полимерной пленки (в) и диэлектрического покрытия (г) металлического вала (д). Нижняя обкладка конденсатора имеет форму заземленного вращающегося вала. В данной системе нарастающее напряжение на обкладках конденсатора ионизирует воздух в воздушной прослойке, создавая БР.

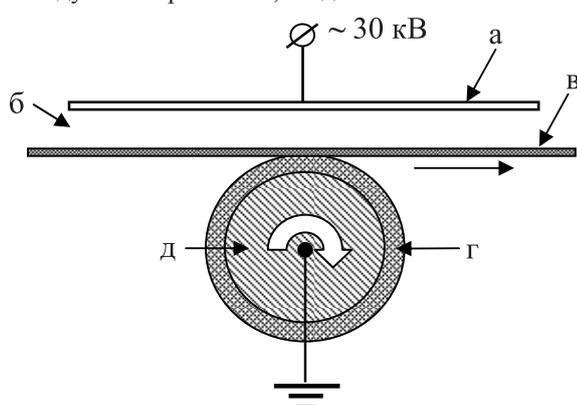


Рисунок 1 – Система обработки полимерных материалов барьерным разрядом:

- а – электрод; б – воздушный зазор; в – полимерная пленка; г – диэлектрическое покрытие; д – металлический вал

Активными компонентами “плазмы” барьерного разряда, способными инициировать химические реакции в поверхностных слоях полимера, являются свободные электроны, свободные атомы и радикалы, возбужденные частицы, УФ-излучение и озон. Электроны бомбардируют поверхность с энергией, превышающей энергию химических связей, и могут инициировать реакции, аналогичные радиационно-химическим. Особенности реакций при ударе тяжелых ионов, в отличие от электронного удара, связаны с возможностью передачи атомам или фрагментам полимерных молекул заметного импульса с высокой плотностью удельных энергетических потерь.

Для наиболее простых по химическому строению полимеров – полиолефинов (полиэтилен и полипропилен относятся к полиолефинам) основными продуктами взаимодействия электронов и УФ излучения являются свободные радикалы, ненасыщенные соединения, межмолекулярные сшивки, газообразные продукты – преимущественно водород. Активированная поверхность приобретает уникальные свойства, образно говоря, становится “шероховатой на молекулярном уровне”. Активированные молекулы полимера прочно сшиваются с веществами краски, лака и клея, образуя неразрывное целое.

Серийно производимые установки для активации поверхности полимеров ориентированы на об-

работку пленочных материалов [8–11]. В случае нанесения логотипов и надписей на изделия сложной геометрии (флаконы пробки и т.п.) требуется индивидуальный подход к проектированию устройств активации. Например, для тампонной трафаретной печати надписей на полиэтиленовых пробках бутылок необходимо предварительно проводить активацию поверхности каждой пробки. Плазма барьерного разряда должна охватывать не только область будущей печати, но и периферийные зоны, находящиеся на искривленных гранях. Пробки, устанавливаемые в кассету конвейера для тампонной печати, могут неплотно прилегать к поверхности направляющих штифтов. В результате этого возникает двойной газовый зазор в разрядном промежутке, расстояние между активирующим электродом и каждой пробкой оказывается различным. Толщина полимерного материала в верхней части пробки в несколько раз больше, чем промышленные пленочные материалы. Все перечисленные особенности активации пробок накладывают специфические требования к конструкции узла активации и электрическим параметрам источника питания барьерного разряда. Готовых решений перечисленных проблем в известной литературе не обнаружено. Поэтому целью работы является разработка и создание встроенной в конвейер для трафаретной печати системы активации поверхности полиэтиленовых пробок, позволяющей повысить поверхностную энергию полимера до необходимой величины.

Эксперимент. При обработке, например, шести пробок, размещенных в одной кассете, необходимо покрыть плазмой площадь размером в 50 см^2 . Минимальная плотность потока мощности для получения необходимого угла смачивания, составляет величину порядка $5 \text{ Вт} \cdot \text{мин} / \text{м}^2$ [12]. Поэтому мощность источника питания (с запасом) должна быть порядка 50 Ватт. Для обеспечения выделения данной мощности в разрядном промежутке подводится напряжение частотой порядка 20 кГц. Исходя из сложности разрядного промежутка, для зажигания плазмы по всей поверхности пробок необходимо подводить напряжение амплитудой порядка 30 кВ. Для оптимизации процесса активации пробок выходное напряжение регулируется от нуля до указанной выше величины. Для ограничения тока через разрядный промежуток и предотвращения дугообразования, коронирующий электрод отделяется от газового промежутка дополнительным диэлектрическим барьером, который отличается высокой электрической прочностью, термостойкостью, высокой теплопроводностью, малым тангенсом угла диэлектрических потерь и большой диэлектрической проницаемостью.

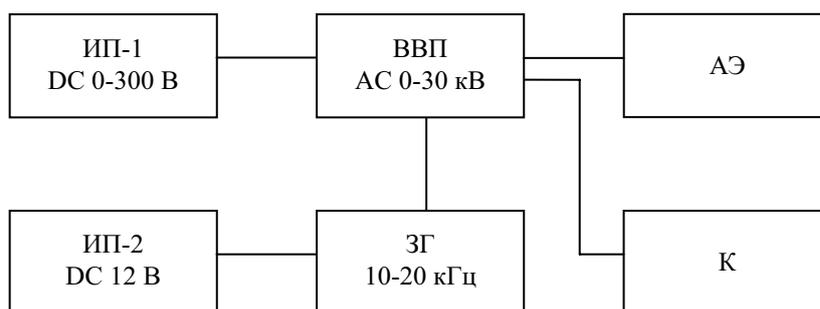


Рисунок 2 – Блок-схема устройства: ИП-1 – регулируемый источник питания постоянного тока 0–300 В; ИП-2 – источник питания постоянного тока с напряжением 12 В; ВВП – высоковольтный преобразователь переменного тока; ЗГ – задающий генератор; АЭ – активирующий электрод; К – кассета

Определение оптимальных режимов работы системы активации поверхности полиэтиленовых пробок производится на разработанной экспериментальной установке (рисунок 2). Источник питания ИП-1 позволяет подавать регулируемое напряжение в интервале 0–300 В на обратноходовой преобразователя (ВВП), входящий в состав высоковольтного преобразователя. Частота преобразования в интервале 10–20 кГц определяется параметрами задающего генератора (ЗГ). Питание ЗГ осуществляется с помощью источника питания ИП-2. Высокое напряжение – 0–30 кВ, сформированное с помощью ВВП, прикладывается к активирующему электроду (АЭ) и заземленной кассете (К), на которой расположены пробки. При определенных условиях между АЭ и К загорается барьерный разряд.

го регулятора напряжения (рисунок 3). Регулировка напряжений в интервале 0–300 В обеспечивается фазоимпульсным управлением силового тиристора U1. Импульсы управления тиристором формируются в нужные моменты времени (синхронизованные с фазой питающего напряжения) с помощью генератора на однопереходном транзисторе Q1. В силу особенностей схемы предусмотрена гальваническая развязка задающего генератора и силового тиристора с помощью трансформатора TR1.

Задающий генератор (рисунок 4) формирует управляющие импульсы с заданной частотой и длительностью, которые подаются на затвор транзистора Q2 обратноходового преобразователя. Схема задающего генератора представляет собой релаксационный генератор на базе таймера NE555. Частота и длительность колебаний определяются емкостью конденсатора C2 и номиналами сопротивлений RV1 и RV2. Выход генератора (3) подсоединяется к резистору R1 обратноходового преобразователя.

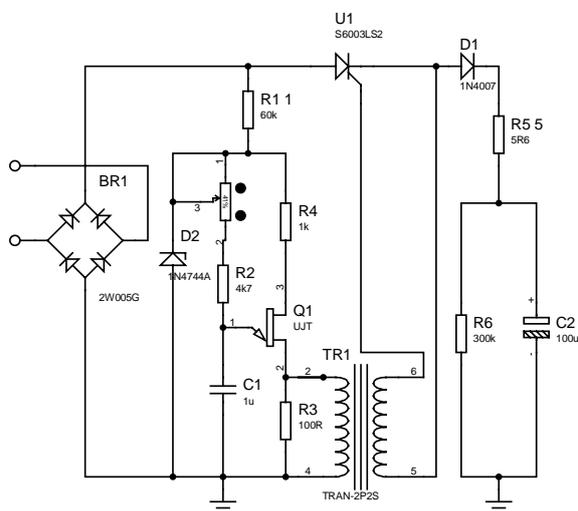


Рисунок 3 – Схема регулятора напряжения: U1 – силовой тиристор; Q1 – однопереходной транзистор; TR1 – трансформатор

Тиристорный регулятор напряжения. Источник питания ИП-1 построен на базе тиристорно-

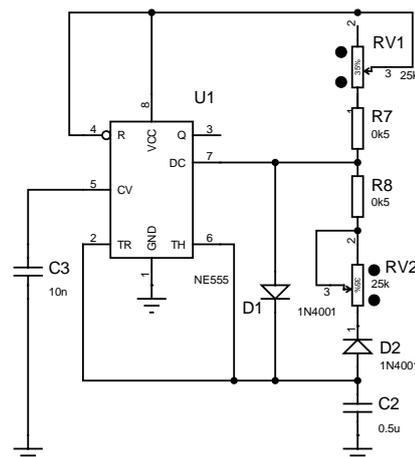


Рисунок 4 – Задающий генератор: U1 – таймер NE555; C2, RV1, RV2 – время, задающие конденсатор и резисторы

Высоковольтный преобразователь переменного тока мощностью до 100 Вт. Наиболее перспективными являются схемы квазирезонансных обратных источников питания. Схема практической конструкции такого источника представлена на рисунке 5. При открывании транзистора Q2 импульсом задающего генератора в базе транзистора Q1 формируются импульсы тока необходимой величины для его открывания. При открывании данного транзистора через первичную обмотку трансформатора TR2 начинает протекать ток. При закрывании транзистора накопленная в индуктивности первичной обмотки за время открытого состояния энергия формирует резонансный переходный процесс в контуре, образованном индуктивностью первичной обмотки, конденсатором C1, емкостью трансформатора и выходной емкостью транзистора. Резонансный процесс приводит на истоке транзистора к выбросу напряжения в форме половины синусоиды величиной 800 В. Такой же по форме, но значительно больший по коэффициенту трансформации импульс напряжения присутствует в это время на вторичной обмотке трансформатора TR2. Когда половинка синусоиды на истоке транзистора проходит через ноль, открывается внутренний паразитный диод и фиксирует напряжение на коллекторе. В этот момент со схемы управления на транзистор приходит следующий импульс открывания, который обеспечивается квазирезонансным режимом работы преобразователя с переключением транзистора при нуле напряжения на нем. При коэффициенте трансформации 50 во вторичной обмотке трансформатора TR2 формируется переменное напряжение с амплитудой 40 кВ. Полученное напряжение подается на активирующий электрод и кассету.

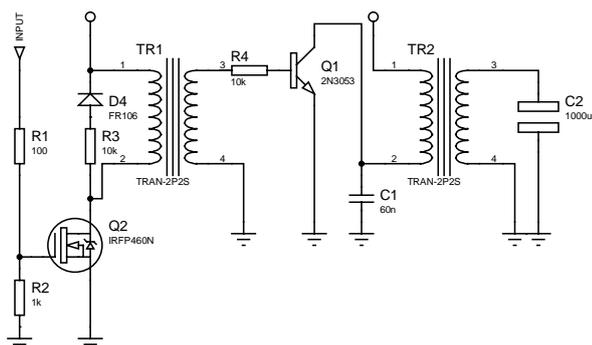


Рисунок 5 – Схема обратноходового преобразователя:
Q1, Q2 – транзисторы преобразователя;
TR1 – согласующий трансформатор;
TR2 – повышающий трансформатор

Активирующий электрод. Для изготовления активирующего высоковольтного электрода исполь-

зуется корундовая керамика – поликор (за рубежом – люкалос). Беспористая прозрачная керамика поликор имеет высокое значение коэффициента пропускания света, электрических и механических характеристик. Поликор проявляет высокую нагревостойкость и сохраняет электрические характеристики до температуры 400°C, механические – до 1600°C. Электрод (рисунок 6) представляет собой пластину из поликора 1, одна сторона которой покрывается алюминием 2 методом вакуумного-плазменного напыления. Сверху на пластину с помощью термокомпаунда 3 устанавливается алюминиевый радиатор 4, служащий для отвода тепла из зоны разрядного промежутка. Радиатор подсоединяется к высоковольтному проводу обратного преобразователя. Электрод располагается перед узлом тампонной печати параллельно плоскости кассеты на расстоянии 1–5 мм. Точность установки крышек по высоте должна быть не хуже ± 1 мм.

Наличие диэлектрика из поликора устраняет опасность дугообразования, практически не нарушается однородность плазмы при прохождении обрабатываемого материала в зазоре между электродами, что обеспечивает равномерную модификацию поверхности всех крышек.

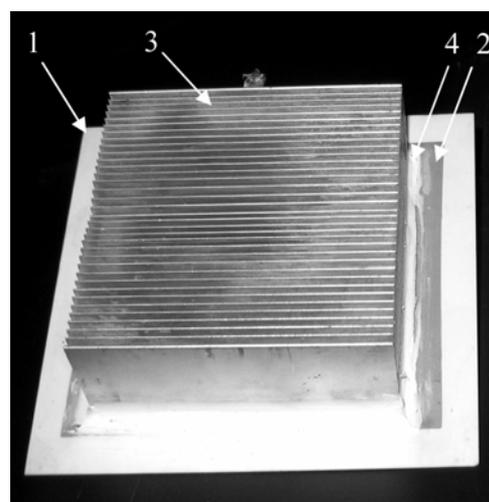


Рисунок 6 – Активирующий электрод:
1 – пластина из поликора; 2 – алюминиевый слой;
3 – термокомпаунд; 4 – радиатор

Кассета. Внешний вид кассеты для автомата тампонной печати надписей и логотипов показан на рисунке 7. На направляющие штифты кассеты 1 устанавливаются крышки 2. Кассета с крышками устанавливается в конвейер автомата для тампонной печати. Пошаговое движение конвейера обеспечивает точное позиционирование кассеты под активирующим электродом.

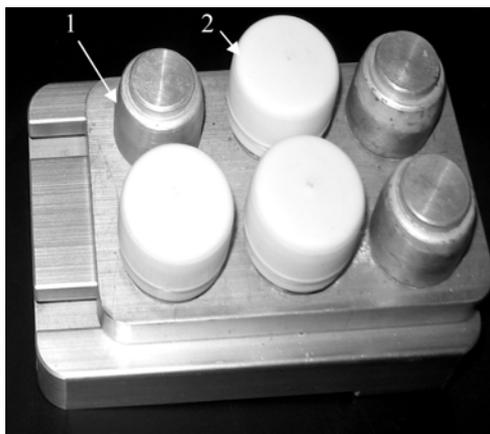


Рисунок 7 – Кассета с тремя крышками:
1 – направляющие штифты кассеты;
2 – обрабатываемые крышки

При напряжении 5–30 кВ (в зависимости от расстояния между активирующим электродом и крышками) в зазоре загорается барьерный разряд (рисунок 8). При малых напряжениях разряд имеет дискретную структуру и локализуется на поверхности диэлектрика в виде перемещающихся катодно-анодных пятен (рисунок 8 а). Увеличение напряжения приводит к росту плотности мощности на обрабатываемой поверхности и равномерно-му покрытию плазмой поверхности диэлектрика.

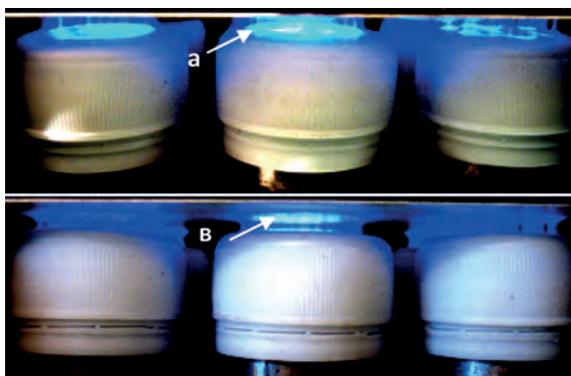


Рисунок 8 – Барьерный разряд между крышками и высоковольтным электродом: а – анодные пятна;
в – катодные пятна

На рисунке 8 в видно, что на активирующем электроде формируются катодно-анодные пятна. Мощность на данном электроде тратится бесполезно. Изменение конструкции конвейера путем расположения двух кассет параллельно друг другу позволяет зажечь барьерный разряд между противоположащими крышками и тем самым вдвое увеличить производительность линии при сохранении потребляемой мощности.

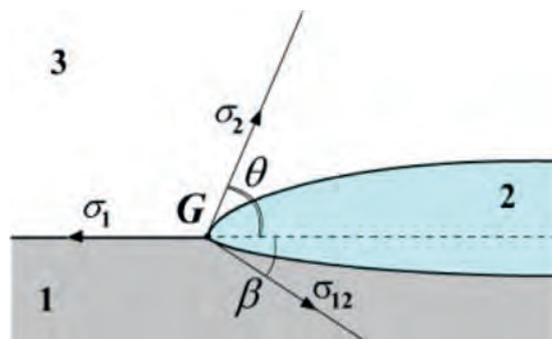


Рисунок 9 – Определение краевого угла смачивания.
1 – твердая поверхность; 2 – капля жидкости; 3 – газ

Для оценки степени активации поверхности после обработки барьерным разрядом рассматривают такую характеристику поверхности, как смачиваемость. Количественной мерой смачиваемости служит угол между касательной к пленке воды и испытуемой поверхностью – краевой угол смачивания Θ (рисунок 9), где 2 – капля жидкости, находящаяся в равновесии с твердой поверхностью (1) и газом (3).

В работе краевой угол смачивания определялся методом лежащей капли. В данном методе капля жидкости с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от 2 до 5 мм; это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от ее диаметра. В случае малых капелек будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости и будут формироваться сферические капли. В случае больших капель начинают доминировать силы гравитации [13].

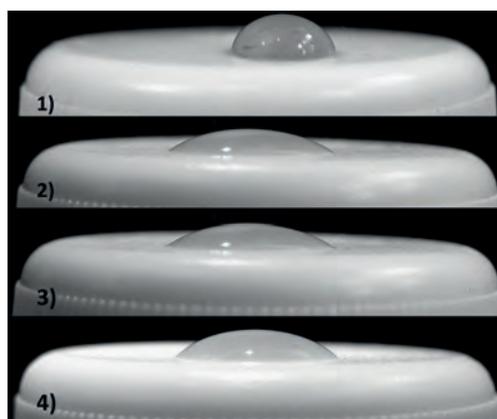


Рисунок 10 – Капли, нанесенные на поверхность крышек: 1 – необработанная поверхность;
2 – обработанная в течение 1 с; 3 – обработанная в течение 3 с; 4 – обработанная в течение 15 с

Для измерения краевого угла смачивания проводились следующие процедуры: на поверхность

крышек, обработанных барьерным разрядом с разными промежутками времени, с помощью шприца была помещена капля подкрашенной дистиллированной воды. Далее изображение капле фиксировалось в режиме “макросъемки” так, чтобы оптическая ось аппарата являлась продолжением плоскости поверхности крышки (рисунок 10). На полученных изображениях проводилось измерение высоты, и ширины основания капли. С помощью полученных величин и известной формулы $\cos\Theta = (r^2 - h^2) / (r^2 + h^2)$ для сферического сегмента производился расчет краевого угла смачивания. По полученным значениям величины краевого угла построен график зависимости угла смачивания от времени воздействия барьерным разрядом (рисунок 11). На рисунке видно, что при обработке поверхности крышек барьерным разрядом в течение порядка одной секунды краевой угол смачивания уменьшался от первоначальной величины в 87 градусов до 37 градусов. Воздействие более одной секунды приводило к обратному росту краевого угла. Оптимальное время воздействия составляло примерно одну секунду.

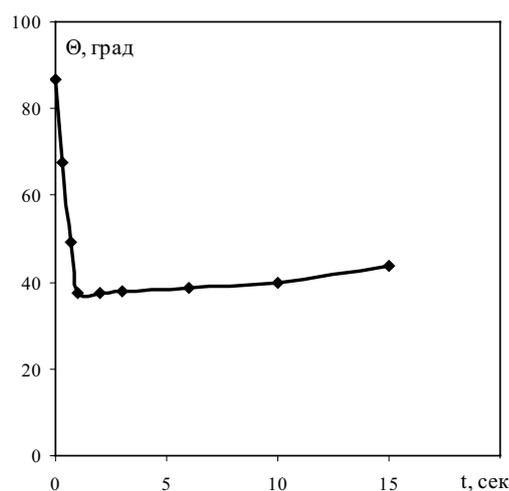


Рисунок 11 – Зависимость краевого угла смачивания от времени обработки

Выводы. Разработан комплект оборудования для обработки барьерным разрядом полиэтиленовых пробок перед тампонной печатью фирменных надписей продукции на их поверхности. Комплект включает: 1 – кассеты (устанавливаемые в покрасочный автомат) для шести стандартных пробок, 2 – высокочастотный преобразователь с выходным напряжением до 30 кВ мощностью 60 Вт, 3 – высоковольтный электрод специальной конструкции. Состав и пространственное распределение продуктов, образующихся на поверхности и в поверхностном слое полимера при взаимодействии с барьерным разрядом, изменя-

лись во времени после прекращения процесса. Этот эффект (процесс “старения”) зависит от времени хранения, структуры полимера, состава окружающей среды и температуры. Эффект “старения” для углеводородных полимеров, обработанных в кислородной плазме, проявлялся в том, что контактный угол смачивания, уменьшающийся в несколько раз сразу после обработки, затем начинал расти и достигал практически исходной величины через несколько суток хранения на воздухе. Поверхностная активность полимеров со временем возвращается к исходному значению. Поэтому устройства по предварительной обработке барьерным разрядом необходимо встраивать в машины для нанесения красок, лаков и клеев.

Литература

1. Гильман А.Б. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново: ИГХТУ, 1999. http://www.isuct.ru/rus/nich/konfer/plasma/LECTIONS/Gilman_lecture.html
2. Акулова М.В., Мельников Б.Н., Федосов С.В., Шарина Л.В. Применение тлеющего разряда в текстильной и строительной промышленности / Иван. гос. хим.-техн. ун-т. Иваново, 2008. 232 с.
3. Рыбкин В.В. Соросовский образовательный журнал. 2000. Т.6. № 3. С. 58.
4. Головятинский С.А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления // Вестник Харьк. ун-та. 2004. № 628. С. 80.
5. Гецаз С.И. Декоративная обработка изделий из пластмасс. Л.: Химия, 1978. 120 с.
6. Багиров М.А., Малинин В.П., Абасов С.А. Воздействие электрических разрядов на диэлектрики. Баку, 1975. 167 с.
7. Неуен К.Х., Ананьев В.В. Использование “коронного разряда” при производстве упаковочных материалов // Полиграфия и издательское дело. Известия вузов. 2009. № 6. С. 23–26. <http://ivanovopack.ru/aktivaciya-plenki.html>
8. http://www.eximpack.com/oborudovanie/sejchas_na_sklade/koronatory_serii_1t/
9. http://www.geoplast.ru/aktivatory_plenok_koron
10. <http://www.afscorona.ru/coronator.html>
11. <http://www.afscorona.ru/coronator/practice.html>
12. Матюхин С.И., Фроленков К.Ю. Измерение краевого угла смачивания как метод исследования адгезионных свойств поверхности и энергетического состояния молекул на границе раздела двух фаз // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т.5. № 2. С.216–220.