

ТЕХНОЛОГИЯ ЛАЗЕРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.Г. Сорокин, Е.И. Эйсымонт, Е.В. Новгородская, А.В. Чебель

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»,
ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Беларусь, +375152434169, sorvg@grsu.by, gffh@mail.ru

Проведено изучение влияния лазерного излучения на адсорбционные и адгезионные свойства образцов из термопластичных полимерных материалов, подвергшихся воздействию короткоимпульсного лазерного излучения. Методом измерения краевого угла смачивания проведены расчеты свободной поверхностной энергии и ее компонентов для облученных образцов.

Введение

К числу наиболее распространённых высокоэнергетических технологий, применяемых для целевого модифицирования изделий и полуфабрикатов из полимерных материалов, относятся термические, ионизирующие и лазерные [1]. Анализ показывает, что среди этих технологий наибольшую перспективу для использования в изделиях специального назначения имеет лазерное излучение (ЛИ), обладающее разработанной гаммой оборудования и позволяющее осуществлять обработку больших площадей или локальных участков потоками энергии заданной мощности и продолжительности действия. Наибольшее распространение лазерная технология в полимерном материаловедении получила при обработке полуфабрикатов и нанесении тонких плёнок на изделия различного функционального назначения методом вакуумного диспергирования модификатора [4]. Вместе с тем, очевидно, что варьированием параметрами энергетического воздействия ЛИ можно обеспечивать целевое модифицирование поверхностных слоёв полимерных изделий без разрушения макромолекул и изменения фракционного состава и строения.

Целью данной работы является изучение влияния лазерного излучения на адсорбционные и адгезионные свойства образцов из термопластичных полимерных материалов, подвергшихся воздействию короткоимпульсного лазерного излучения.

Методика исследований

Поверхностная энергия – прямое проявление межмолекулярных взаимодействий [3]. Молекулы, находящиеся на поверхности полимерного полуфабриката, испытывают воздействие неуравновешенных молекулярных сил, вследствие чего получают дополнительную энергию по сравнению с молекулами, находящимися внутри полимера.

Поверхность полимерной плёнки обладает дополнительной свободной энергией, а так как перемещение молекул на поверхности не происходит, то значение поверхностной энергии не может быть оценено непосредственно по значению параметра поверхностного натяжения, поэтому оценку измененной поверхностной энергии в работе осуществляли косвенным методом, предложенным в [2]. Методика заключается в измерении краевого угла смачивания поверхности полимерной плёнки различными жидкостями

(дистиллированная вода, масло вазелиновое, глицерин) при помощи контактного углового гониометра, модели 100-00, с последующим расчётом свободной поверхностной энергии и ее составляющих – работы адгезии, дисперсионного и полярного компонента поверхностной энергии с помощью специальной программы.

Лазерному воздействию подвергали плёночные полуфабрикаты в состоянии промышленной поставки толщиной от 120 до 200 мкм, полученные методами экструзии с раздувом или экструзии через плоскощелевую головку из политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ). В качестве подложек, на которых размещали плёночные образцы, использовали как светопоглощающие, так и светоотражающие материалы. В качестве воздействующего источника использовали установку лазерной сварки, резки и термообработки «КВАНТ-15», обеспечивающую генерацию напряжения на накопителе в диапазоне от 550 до 900 В, частоты повторения импульса от 1 до 20 Гц при длине волны излучения 1,06 мкм. Энергия однократного импульса составляла 0,6 – 6 Дж.

Для исследования адгезионных свойств полимерных пленочных материалов на облученные и необлученные образцы была нанесена флексографическая печатная водоразбавляемая краска торговой марки Respecta, которая применяется для печати на различных видах бумаги и полимерных пленках. После высыхания нанесённого слоя краски образцы были подвергнуты механическому воздействию на истирание и визуально обследованы на предмет отслаивания окрашенного слоя.

Морфологию поверхностного слоя полимерных плёнок, подвергнутых лазерному воздействию, оценивали методами атомной силовой микроскопии (АСМ) с применением микроскопа НАНОТОП III (ОДО «Микротестмашины»), снабжённого оригинальной программой визуализации изображения.

Структуру поверхностных слоёв полимерных плёнок исследовали методом ИК – спектроскопии на спектрометре Tensor 27.

Оценку энергетических параметров поверхностного слоя проводили методом спектроскопии термостимулированных токов (ТСТ – спектроскопии) на установке ST-1, разработанной ОДО «Микротестмашины», г. Гомель.

Результаты и обсуждение

Воздействие лазерного излучения изменяет морфологию поверхностного слоя полимерного плёночного полуфабриката. Характерный вид полимерных плёнок, подвергнутых воздействию лазерного излучения различной мощности, представлен на рис. 1.

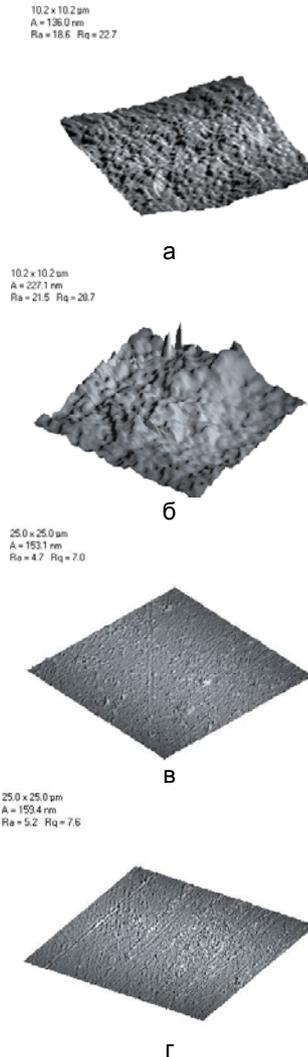


Рис. 1. Характерный вид поверхностного слоя плёночных полуфабрикатов из полиэтилена (ПЭВД) (а, б), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) (в, г) исходных (а, в) и подвергнутых лазерному воздействию (б, г). Энергия воздействия 2 Дж

Морфологический анализ свидетельствует о том, что лазерное воздействие существенно изменяет структуру поверхностного слоя, изменяя параметры шероховатости.

ИК – спектроскопическое исследование показало, что при лазерном излучении выбранной мощности доля термоокислительных и термодеструкционных явлений незначительна, т.к. в спектрах поверхностного слоя не обнаружено появления колебаний, характерных для оксидных соединений разного строения (рис. 2).

Наблюдаемое изменение морфологии и энергетического состояния образцов, подвергнутых

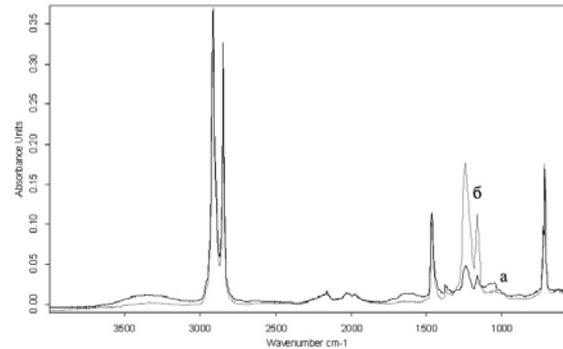


Рис. 2. ИК-спектры полиэтилена (ПЭВД) исходного (а) и подвергнутого лазерному воздействию (б). Доза облучения 5 Дж

Лазерное воздействие существенно изменяет энергетическое состояние поверхностного слоя полимерного плёночного образца. Анализ спектров ТСТ свидетельствует о появлении в обработанных образцах носителей заряда различной природы вследствие вторичных превращений, происходящих в поверхностном слое полимерной плёнки под действием высокоэнергетического потока (рис. 3).

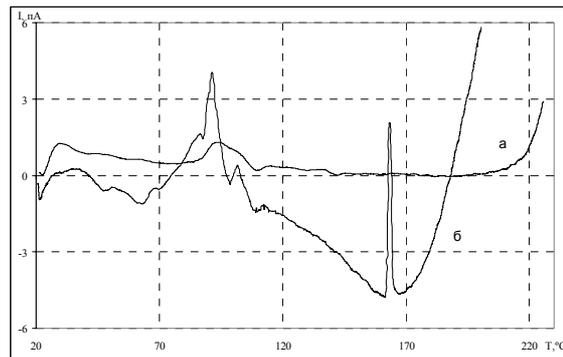


Рис. 3. ТСТ-спектры плёнки ПЭВД исходной (а) и обработанной лазерным излучением с мощностью дозы 5 Дж (б)

лазерному воздействию, обуславливает изменение величины поверхностной энергии.

В табл. 1 и 2 представлены результаты расчётов поверхностной энергии и её составляющих двух дипольных жидкостей: вода - вазелиновое масло (табл. 1) и вода - глицерин (табл. 2).

Суммарная свободная энергия поверхности представляет собой вклад различных межмолекулярных сил, действующих на этой поверхности, и её величину можно в следующем виде:

$$W = \gamma^d + \gamma^p,$$

где γ^d - дисперсионная составляющая поверхностной энергии, Н/м; γ^p - полярная составляющая поверхностной энергии, Н/м.

При анализе расчётных значений, указанных в табл. 1 и 2, наблюдается увеличение поверхностной энергии и работы адгезии при сравнении необлучённого образца с образцами облучёнными. Примечательно то, что у образцов, модифицированных на светоотражающей подложке, адсорбционные свойства выше, чем у образцов, облу-

чёрных на светопоглощающей подложке. Можно предположить, что режим обработки ЛИ на светоотражающей подложке более эффективен при придании плёночным полимерным материалам заданных адсорбционных характеристик. Так же можно отметить, что наиболее высокие показате-

ли поверхностной энергии достигается у образцов из полипропилена (ПП), далее у полиэтилена (ПЭВД) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Образцы из политэтрафторэтилена (ПТФЭ) имеют наиболее низкие показатели поверхностной энергии.

Таблица 1. Определение адсорбционных свойств пленок (дистиллированная вода - вазелиновое масло)

	ПЭВД исх	ПЭВД СП	ПЭВД СО	ПП исх	ПП СП	ПП СО	ПТФЭ исх	ПТФЭ СП	ПТФЭ СО	ПЭТФ исх	ПЭТФ СП	ПЭТФ СО
Угол смачивания вазелиновым маслом, град	24	12	10	25	23	20	45	44	40	25	23	20
Угол смачивания водой, град	76	68	65	65	64	63	88	87	85	75	72	70
Работа адгезии вазелинового масла, мДж	57,41	59,34	59,54	57,19	57,62	58,19	51,21	51,58	52,98	57,19	57,62	58,19
Работа адгезии воды, мДж	89,37	98,92	102,37	102,37	103,51	104,63	74,47	75,73	78,23	90,58	94,20	96,57
Дисперс. компонент пов. энергии	1,62	4,76	6,78	9,22	9,66	9,93	0,19	0,29	0,38	2,18	3,52	4,34
Полярный компонент пов. энергии	50,28	69,78	78,68	83,79	86,12	88,11	30,28	31,98	34,56	53,40	61,19	66,01
Поверхностная энергия, мДж/м ²	51,91	74,54	85,46	93,01	95,78	98,04	30,48	32,27	34,94	55,58	64,70	70,35

Таблица 2. Определение адсорбционных свойств пленок (дистиллированная вода - глицерин)

	ПЭВД исх	ПЭВД СП	ПЭВД СО	ПП исх	ПП СП	ПП СО	ПТФЭ исх	ПТФЭ СП	ПТФЭ СО	ПЭТФ исх	ПЭТФ СП	ПЭТФ СО
Угол смачивания вазелиновым маслом, град	88	77	75	89	91	90	88	81	86	77	74	70
Угол смачивания водой, град	76	68	65	65	64	63	88	87	85	75	72	70
Работа адгезии вазелинового масла, мДж	66,64	72,76	74,77	60,44	58,36	59,40	61,47	68,69	63,54	72,76	75,77	79,72
Работа адгезии воды, мДж	89,37	98,92	102,37	102,37	103,51	104,63	74,47	75,73	78,23	90,58	94,20	96,57
Дисперс. компонент пов. энергии	0,18	0,08	0,04	5,95	8,82	8,58	2,09	6,80	1,77	1,93	2,14	3,52
Полярный компонент пов. энергии	35,76	45,42	49,54	76,79	84,46	85,40	18,12	12,94	21,24	29,53	31,78	30,64
Поверхностная энергия, мДж/м ²	35,94	45,50	49,58	82,74	93,28	93,98	20,31	19,74	23,00	31,46	33,93	34,16

Эти результаты коррелируют с данными, полученными при исследовании адгезионных свойств образцов после нанесения флексографической печатной водоразбавляемой краски торговой марки Respecta.

Исследования показали, что после одинакового механического воздействия на истирание облучённые образцы ПЭВД с покрытием обладают более высокими адгезионными свойствами, чем необлучённые. При этом образец, модифицированный на светоотражающей подложке, имеет более высокую устойчивость к истиранию по сравнению с образцом, который обработан на светопоглощающей подложке, что коррелирует с данными, приведёнными расчётами в табл. 1 и 2.

Выводы

Исследования показали, что лазерное воздействие с определёнными параметрами на полимерные плёночные полуфабрикаты улучшают

адсорбционные и адгезионные свойства этих материалов.

Список литературы

1. Пинчук Л.С. Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. - Гомель: ИММС НАН Б, 1998. - 288 с.
2. Бюден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка - М.: Машгиз, 1960. - 542 с.
3. Ван Кривелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. - М.: Химия, 1976. - 416 с.
4. Красовский А.М., Толстополютов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме - Мн.: Наука и техника, 1989. - 181 с.
5. Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. // Механика композитных материалов. - 1992. - 6. - С. 723-734.
6. Тишков Н.И. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. - 2004. - 9. - С. 68-72.
7. Yeh J.T.C. // J. Vac. Sci. Technol. - 1986. - A4. - 3. - P. 653-658.
8. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. - М.: Мир, 1986

TECHNOLOGY OF LASER MODIFICATION OF POLYMER SEMI-FINISHED PRODUCTS FOR DECORATIVE COATINGS

V. Sorokin, Y. Eysymont, Y. Novogrodskaya, A. Chekel

Yanka Kupala State University of Grodno, 230023, Belarus, Grodno, Ozheshko str., 22, +375152434169, sorvg@grsu.by, gffh@mail.ru

Influence of shortly pulse laser radiation on adsorption properties of polymeric half-finished products of various structure is investigated. The method of measurement of a regional corner of wetting spends calculation of free superficial energy and its components for the irradiated samples.