

Štúdium polyamidu 12 očkovaného pôsobením bariérovej výbojovej plazmy

Štefan Florián¹, Igor Novák¹, Ján Sedliačik², Ivan Chodák¹, Angela Kleinová¹, Milena Špírková³

¹ Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovensko

² TU vo Zvolene, Drevárska fakulta, Zvolen, Slovensko

³ Ústav makromolekulárnej chémie Akadémie vied Českej republiky, Praha, Česká republika

E-mail: upolflor@savba.sk

Summary

The polyamide 12 was modified at atmospheric pressure by surface barrier discharge plasma in oxygen as a processing gas. A process of plasma modification was investigated to improve adhesion between polyamide 12 and more polar polymer and to form a new surface containing polar functional groups. The measurements of contact angles and peel strengths of adhesive joints were carried out for characterization of the polymeric surface and adhesive properties of the polymer modified by plasma. The topography of modified polyamide was studied using atomic force microscopy (AFM), and changes in chemical structure were analyzed with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Kľúčové slová: ATR-FTIR; atomic force microscopy (AFM); X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); diffuse coplanar surface barrier plasma; polyamide 12

Úvod

Úprava povrchu polyamidu 12 koplánarou bariérovou plazmou (CBP) pri atmosférickom tlaku sa dosiahne zvýšenie pevnosti adhézneho spoja tohto polyméru s použitím polárnych adhezív. Jednou z príčin tohto efektu je smerovanie dipólov do povrchových vrstiev materiálu (1 – 4) vplyvom plazmy, pričom prebehnú chemické reakcie v atmosfére pracovného plynu. Odstránenie povrchových mikrovrstiev z materiálu vplyvom plazmy vplýva tiež na zvýšenie adhézneho spoja. Nevyhnutnou podmienkou dobrej adhézie je zmáčateľnosť polymérneho povrchu, ktorá sa účinkom plazmovej úpravy zvyšuje. Niektoré výsledky potvrdzujú dôležitosť eliminácie vrstvy nízkomolekulových látok na medzifázovom rozhraní, ktorá sa vplyvom výboja odstráni a zvýši sa pevnosť adhézných spojov. Výhodou povrchovej úpravy polymérov plazmou je priebeh modifikácie povrchu len v povrchových vrstvách, bez toho aby sa zmenili výhodné vlastnosti v objeme polyméru, pričom hĺbka modifikácie dosahuje niekoľko desiatok nanometrov. Modifikácia polyamidu 12 použitím CBP slúži na regulovanie adhézie, hydrofilnosti a povrchovej energie s cieľom zvýšenia adhézie potlače, pevnosti adhézných spojov s inými polymérmi, napr. pri príprave viacvrstvých fólií alebo adhézie kovu ku polyamidu pri pokovovaní polymérneho povrchu vo vákuu (5-8).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité polyméry

Polyamid 12 (PA12) Rilsan 12 (hustota = 1,01 g.cm⁻³, T_g = 63 °C, T_m = 174 - 179 °C) vo forme fólie s hrúbkou 0,1 mm vyrobenej z prášku polyméru (Atofina, Francúzsko). Na vyhodnotenie adhézných vlastností sa použil nános roztoku polyetylhexylakrylátu (Polysciences, USA) pripravený z 10 %-ného roztoku polyméru v etylacetáte (Fluka, SRN) na fólii biaxiálne orientovanom izotaktickom polypropylénu Tatrafan ON vo forme fólie s hrúbkou 0,02 mm (Chemosvit, Slovensko).

Metódy merania

Meranie voľnej povrchovej energie (VPE) a jej polárnej a disperznej zložky sa uskutočnilo meraním uhlov zmáčania so sadou testovacích kvapalín s rôznou polaritou (redistilovaná voda, formamid, etylénglykol, metyléniodid, 1-brómnaftalén) na SEE (Surface Energy Evaluation, Advex, Česká republika) prístroji s CCD kamerou a softvérom. Povrchová energia a jej zložky boli vypočítané podľa metódy Owens-Wendt-Rabel-Kaelbla (OWRK) (7):

$$\frac{(1+\cos\theta)\gamma_{LV}}{2} = (\gamma_{LV}^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_{LV}^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (1)$$

pričom

θ = uhol zmáčania (deg),

γ_{LV} = VPE testovacej kvapaliny (mJ.m⁻²),

$\gamma_{LV}^d, \gamma_{LV}^p$ = disperzná a polárna zložka VPE testovacej kvapaliny (mJ.m⁻²),

γ_s^d, γ_s^p = disperzná a polárna zložka VPE polyméru (mJ.m⁻²).

Fourier Transform Infrared (FTIR)-Attenuated Total Reflection (ATR) spektroskopia sa použila na meranie PA 12 fólií modifikovaných plazmou. Merania sa uskutočnili na prístroji NICOLET Impact 400 FTIR spectrometer (Nicolet, USA) s rozlíšením of 4 cm⁻¹, rozmedzím záznamu of 4000 – 400 cm⁻¹ a celkovým počtom 1024 skenov/analýza. KRS 5 kryštál (tallium-bromie-iodie) bol použitý pre ATR merania.

AFM merania sa realizovali na mikroskope atómových síl (AFM) (NanoScope™ Dimension IIIa, MultiMode Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA) so senzorom PPP-NCLR (Nanosensors™ Švajčiarsko; konštanta pružnosti = 39 N m⁻¹, rezonančná frekvencia ≈ 180 kHz. AFM analýza umožňuje získanie trojrozmerných informácií týkajúcich sa zmien v topografii povrchu ako aj zmien homogenity v dôsledku povrchovej úpravy polyméru.

Modifikácia polyméru DCP

Modifikácia PA 12 fólií pôsobením plazmy bariérového povrchového výboja (BSD) sa uskutočnila v laboratórnom plazmovom generátore pri atmosférickom tlaku v atmosfére kyslíka. Plazmový generátor koplanárneho bariérového výboja pracoval pri frekvencii 6 kHz, napätí 6 kV a regulovateľnom výkone do 300 W, pracovná plocha elektród umiestnených na keramickej podložke dosahovala 64 cm² (Schéma 1).

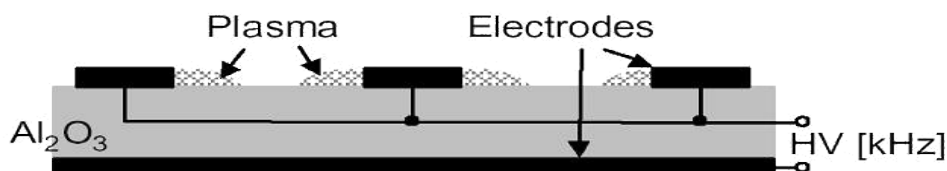
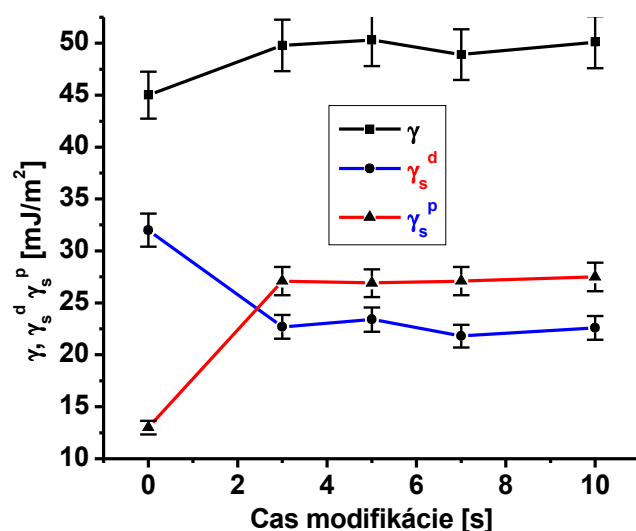


Schéma 1 Zapojenie zdroja difúzneho elektrického koplánrneho povrchového bariérového výboja

Výsledky a diskusia

Výsledky meraní povrchových vlastností PA 12 modifikovaného koplánrnym bariérovým výbojom v kyslíku sú uvedené na obr. 1 a na obr. 2.

Na obr. 1 je znázornená závislosť voľnej povrchovej energie PA 12 modifikovaného povrchovým bariérovým výbojom v kyslíku od času aktivácie. Z obr. 1 možno vidieť, že povrchová energia s časom modifikácie plazmou rastie zo 45 na 50 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, pričom najväčší prírastok povrchovej energie nastáva do 3 sekúnd modifikácie plazmou, potom sa stabilizuje.

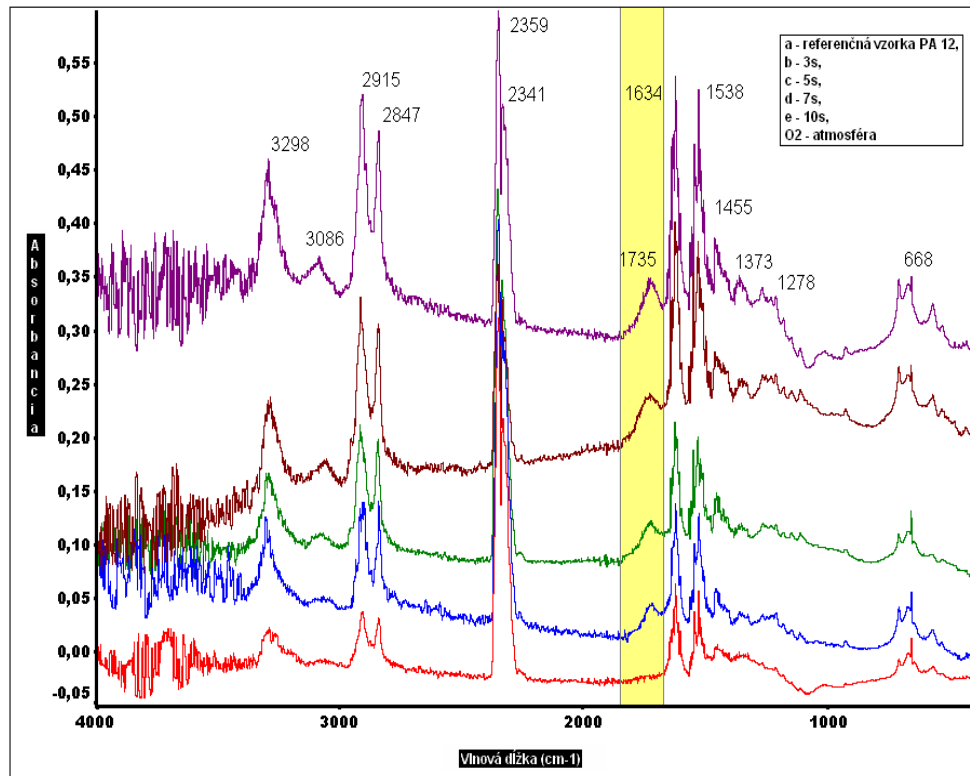


Obr. 1 Povrchová energia, jej polárna a disperzná zložka PA 12 modifikovaného bariérovým výbojom v kyslíku ($P = 50 \text{ W}$) v závislosti od času modifikácie

Rovnaký trend má závislosť polárnej zložky povrchovej energie PA 12, pričom polárna zložka do 3 s modifikácie kyslíkovou plazmou rastie z 13 na 27,5 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ a pri dlhšom čase aktivácie sa stabilizuje. Disperzná zložka povrchovej energie PA 12 modifikovaného plazmou bariérového výboja naopak s predĺžovaním času aktivácie plazmou klesá.

Obr. 2 prezentuje výsledky meraní ATR-FTIR PA 12 modifikovaného povrchovým bariérovým výbojom v kyslíku. V ATR spektrách v oblasti výskytu karbonylových skupín s absorpciou pri cca 1700 cm^{-1} (zvýraznené žltým pásom) možno pozorovať nárast plochy absorpčných pásov v dôsledku oxidácie povrchu polyméru, resp. rastu koncentrácie karbonylových skupín na povrchu PA 12 v dôsledku predĺžovania modifikácie polyméru v kyslíkovej plazme. Takmer nulová koncentrácia karbonylov bola zistená pre

nemodifikovanú vzorku a najvýraznejší prírastok karbonylov bol naopak zistený pre 10s modifikácie PA 12 v plazme koplánárneho bariérového výboja.



Obr. 2 ATR-FTIR spektrum PA 12 modifikovaného koplánárnou bariérovou plazmou (kyslík, P = 50 W) pri rôznom čase aktivácie povrchu

Záver

Výsledky meraní potvrdili, že nárast povrchovej energie a jej polárnej zložky sa dosahuje už pri 3 s modifikácie PA 12 koplánárnou bariérovou plazmou a pri ďalšom zvyšovaní času modifikácie sa skúmané parametre už takmer nemenia. ATR-FTIR merania potvrdili rast koncentrácie karbonylových skupín v PA 12 v priebehu modifikácie koplánárnou plazmou bariérového výboja. AFM merania ukázali pokles drsnosti povrchu PA 12 po modifikácii bariérovou plazmou, pričom AFM snímky potvrdili aj výskyt lokálneho natavenia polyméru.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: „Vývoj ekologických metód pre kontrolu populácií vybraných druhov lesných škodcov v zraniteľných

vysokohorských oblastiach Slovenska“ (ITMS: 26220220087), spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja ako aj projektu Slovenskej Grantovej Agentúre VEGA, č. grantu 2/0119/12.

Použitá literatúra

1. Cui NY, Brown NMD. Appl. Surf. Sci. 189 (2002) 38.
2. Mirabedini SM, Rahimi H, Hamedifar, S, Mohseni, SM. Intern. J. Adhes. Adhesives 24 (2004)163.
3. Bae B, Chun BH, Kim D. Polymer 42 (2001)7879.
4. O'Hare LA, Leadley, S, Parbhoo B. Surf. Interface Anal. 33 (2002) 335.
5. Shenton MJ, Lowell-Hoare MC, Stevens GC. J. Phys. D, Appl. Phys. 34 (2001) 2754.
6. Ráhel J, Šimor M, Černák M, Štefečka M, Imahori Z, Kando M. Surf. Coating Technol. 604 (2003)169.
7. Drnovská H, Lapčík L, Bursíková V, Zemek J, Barros-Timmons AM. Coll. Polym. Sci. 281 (2003)1025.
8. Novák I, Pollák V, Chodák I.: Plasma Processes and Polymers, 3, (2006) 355.