

## Улучшение адгезии пенополиуретана к полиэтилену низкого давления, обработанному плазменной струей при атмосферном давлении

Ю. С. Акишев, А. В. Петряков, Н. И. Трушкин, В. А. Устюгов

*В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по генерации и свойствам одиночной и множественных плазменных струй, сформированных диэлектрическим барьерным разрядом в потоке атмосферного воздуха. Показано, что применение плазменных струй весьма эффективно для повышения смачиваемости поверхности полиэтиленовых труб и улучшения их адгезионных свойств по отношению к пенополиуретану, широко используемому для теплоизоляции труб, применяемых в жилищно-коммунальном хозяйстве, нефтегазовой промышленности и т.п. Плазменные струи в потоке воздуха представляют большой практический интерес, поскольку замена дорогостоящего инертного плазмообразующего газа на окружающий воздух кардинально упрощает и удешевляет плазменную технологию модификации полимерных поверхностей и открывает возможность ее широкого внедрения в практику.*

*Ключевые слова:* плазменная струя, плазменная модификация полимеров, адгезия полимеров.

### Введение

Изделия из полимерных материалов широко используются в различных областях биомедицины, промышленности и транспорта, а также в жилищно-коммунальном и сельском хозяйстве. Существенным недостатком полимерных материалов является плохая смачиваемость и низкие адгезионные свойства их поверхности. Указанный недостаток обусловлен малой величиной поверхностной энергии, которая для большинства используемых полимеров составляет 20–40 мДж/м<sup>2</sup>. Для улучшения смачиваемости и адгезии полимеров обычно применяют методы «мокрой» химии, основанные на использовании растворов солей, кислот, щелочей и других агрессивных химикатов. Основные

недостатки таких методов связаны с их низкой производительностью (время обработки составляет десятки часов) и вредным воздействием на производственный персонал и окружающую среду.

Хорошей альтернативой «мокрым» химическим методам являются «сухие» методы, основанные на использовании струй газообразной низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении. Эти методы свободны от указанных выше недостатков и потому в настоящее время плазменные струи широко используются для модификации полимерных поверхностей с целью повышения их смачиваемости и адгезии [1–4]. Для генерации плазменных струй применяют различные типы электрических разрядов в потоках разных плазмообразующих газов, в основном, инертных газов He, Ar, N<sub>2</sub>, что не всегда является рентабельным. Полезная информация по характеристикам генераторов плазменных струй дана, например, в статьях [5–8]. Заметим, что уже во многих странах серийно производится оборудование для плазменной обработки поверхностей различных материалов, включая и полимеры [9, 10].

Целью данной работы являлось исследование генерации и свойств одиночной и множественных плазменных струй, сформированных диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР) в потоке атмосферного воздуха, а также изучение возможности применения указанных плазменных струй для повышения смачиваемости поверхности полиэтиленовых (ПЭ) труб и улучшения их адгезии по отношению к пенополиуретану. Последний

---

Акишев Юрий Семенович<sup>1,2</sup>, зав. лабораторией, профессор, д.ф.-м.н.

Петряков Александр Викторович<sup>1</sup>, научный сотрудник.

Трушкин Николай Иванович<sup>1</sup>, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н.

Устюгов Владимир Аркадьевич<sup>3</sup>, Председатель Совета директоров, к.т.н.

<sup>1</sup> ГНЦ РФ «ТРИНИТИ».

Россия, 108840, Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, вл. 12.

Тел. 8 (495) 841-52-36. E-mail: akishev@triniti.ru

<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ.

Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

<sup>3</sup> ЗАО «НПО Стройполимер».

Россия, 117556, Москва, ул. Болотниковская, 11, корп. 1.

Статья поступила в редакцию 25 июля 2017 г.

широко используется для теплоизоляции труб, применяемых в жилищно-коммунальном хозяйстве, нефтегазовой промышленности и т. п.

Таким образом, генерация и исследование плазменных струй в потоке атмосферного воздуха представляет большой интерес не только для физики газового разряда, но и для практики, поскольку замена дорогостоящего инертного плазмообразующего газа на окружающий воздух кардинально упрощает и удешевляет плазменную технологию модификации полимерных поверхностей и открывает возможность её широкого внедрения в практику.

### Эксперимент

Для создания 11 плазменных струй использовались 11 керамических трубок, в каждой из которых зажигался коаксиальный ДБР. Внутренний и внешний диаметр каждой трубки составлял 2,0 и 4,0 мм соответственно, их длина – 90 мм. Трубки располагались в один ряд на расстоянии 10 мм друг от друга. Через трубки продувался комнатный воздух со скоростью  $V = 25\text{--}40$  м/с. Скорость потока воздуха измерялась трубкой Пито и дифференциальным датчиком давления Testo 510.

Электродная система каждой газоразрядной трубки состояла из высоковольтного электрода в виде проволоки, помещенной внутри трубки на ее оси, и низковольтного электрода в форме полоски медной фольги, обернутой вокруг внешней стенки трубки. Каждый высоковольтный электрод подключался к общему источнику электрического напряжения через индивидуальный конденсатор емкостью 20 пФ, что позволяло равномерно распределять электрический ток по всем газоразрядным трубкам. Электрическое питание ДБР осуществлялось от генератора синусоидального напряжения с частотой  $f = 87$  кГц и регулируемой амплитудой в диапазоне  $U = 0\text{--}10$  кВ.

Электрическое напряжение на ДБР измерялось высоковольтным делителем напряжения PINTEK HVP-39 (1000:1, 40 кВ, 200 МГц). Ток разряда измерялся малоиндуктивным омическим шунтом. Электрические сигналы напряжения и тока регистрировались многоканальным цифровым осциллографом Tektronix DPO 2024 (полоса до 200 МГц, развертка 1 Гсм/с). По осциллограммам тока и напряжения рассчитывалась электрическая мощность, потребляемая ДБР.

Спектральные исследования плазмы ДБР проводились с использованием оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048FT-6-RM (спектральный диапазон  $\lambda = 240\text{--}800$  нм, спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 0,1\text{--}0,15$  нм) и AvaSpec-2048-USB2 (спектральный диапазон  $\lambda = 200\text{--}1100$  нм, спек-

тральное разрешение  $\Delta\lambda = 1,0$  нм). По спектрам излучения определялись сорта активных частиц в плазме, а также вращательная и колебательная температуры газа в плазме с использованием программы SpecAir [11]. Визуальная картина развития разряда и плазменной струи регистрировалась скоростными цифровыми камерами Canon EOS 550 D и Casio EX-F1.

Для исследования влияния плазменной обработки на смачиваемость и адгезию использовались образцы реальных труб из полиэтилена низкого давления. Исходная поверхность реальных труб значительно загрязнена, что приводит к большому разбросу величины контактного угла смачивания и неоднородности ее адгезионных свойств. По этой причине поверхность всех исследуемых образцов ПЭ перед обработкой плазмой обезжиривалась протиркой бензином, после чего величина контактного угла на ПЭ соответствовала литературным данным. Образцы подставлялись под плазменную струю на расстоянии 2 мм от выхода ДБР и экспонировались в течение нескольких секунд. Контактный угол определялся из компьютерной обработки фотографий растекшихся капель дистиллированной воды объемом 5 мкл с использованием специальных программ. Капли фотографировались цифровой камерой Canon EOS 550 D. Для выяснения влияния плазменной обработки на адгезионные свойства ПЭ на его обработанную поверхность наносилась полиуретановая смола. Изменение адгезионных свойств определялось из сравнения этих свойств с контрольным образцом, необработанным плазмой.

### Результаты и их обсуждение

Для практики одним из важных параметров является длина плазменной струи, формируемой генератором плазмы. В общем случае видимая длина струи определяется сортом плазмообразующего газа и газа, в атмосферу которого выдувается струя. При выдувании плазменных струй в воздух их видимые длины уменьшаются в порядке перечисления плазмообразующих газов: гелий, аргон, азот, воздух. На рис. 1 представлено изображение множественных плазменных струй, созданных ДБР в потоке воздуха и свободно выдуваемых в окружающий воздух (вид сбоку). Видно, что видимая длина каждой свободной плазменной струи составляет около 15 мм.

Плазменная струя, налетающая на препятствие, растекается по его поверхности. Ясно, что в таком случае размер области, активированной струей, заметно превышает диаметр струи. Данное утверждение было подтверждено экспериментом, в котором показано, что в результате растекания

одиночной плазменной струи на пластине, расположенной на расстоянии 2 мм от выхода газоразрядной трубки, поперечный размер активированной области составляет около 20–25 мм, т. е. примерно в десять раз превышает диаметр струи. Растекание плазменных струй приводит к тому, что дискретный набор из 11 газоразрядных трубок, расположенных на расстоянии 10 мм друг от друга и на 2 мм от обрабатываемой поверхности, создает на поверхности однородную зону плазменной обработки шириной не менее 12 см.



*Рис. 1. Внешний вид множественных плазменных струй, генерируемых ДБР в потоке воздуха. 11 струй свободно выдуваются в окружающий воздух. Суммарная мощность разряда  $P = 825$  Вт. Скорость плазменной струи на выходе из каждой трубки составляет  $V = 30$  м/с.*

Электрическая мощность ДБР рассчитывалась на основе осциллограмм тока и напряжения ДБР. В случае ДБР в одной трубке, продуваемой потоком воздуха, типичное значение электрической мощности составляет около 75 Вт. При зажигании разряда в наборе трубок суммарная электрическая мощность увеличивается пропорционально количеству трубок.

В экспериментах регистрировался обзорный спектр излучения плазмы из трубки ДБР в потоке воздуха в диапазоне  $\lambda = 200\text{--}1100$  нм. Спектр излучения получен со спектральным разрешением  $\Delta\lambda = 1$  нм. Данный спектр содержит информацию о составе активных частиц, создаваемых и возбуждаемых плазмой ДБР. Оказалось, что в спектре излучения доминирует излучение азота из возбужденного состояния  $N_2(C)$  (переходы  $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ ). Наличие интенсивного излучения второй положительной системы азота свидетельствует о большом вкладе электронно-возбужденных состояний азота в формирование в плазме различных активных частиц. Действительно, в спектре излучения плазмы зарегистрирована линия атомов кислорода ( $\lambda = 777$  нм), а в области  $\lambda = 200\text{--}300$  нм присутствует достаточно интенсивное излучение окиси азота  $NO$  ( $\gamma$ -система). Кроме того, в спектре в окрестности линии  $\lambda = 309$  нм зарегистрировано излучение гидроксильного радикала  $OH$ , являющегося сильнейшим окислителем.

Важную роль при взаимодействии плазмы с поверхностью играет термодинамическая неравновесность плазмы, одним из проявлений которой является сильный отрыв колебательной темпера-

туры газа от поступательной. Наличие указанной неравновесности в плазме воздуха выяснялось из спектральных измерений излучения второй положительной системы азота. В результате подгонки модельного спектра этой системы азота к измеренному спектру экспериментально определялись колебательная  $T_v$  и вращательная  $T_{rot}$  температуры азота. Вращательная температура азота отождествлялась с поступательной температурой  $T_g$  воздуха из-за быстрого энергообмена вращательных и поступательных степеней свободы при атмосферном давлении.

Оказалось, что плазма, создаваемая ДБР в потоке воздуха, является сильно неравновесной ( $T_v = 5000$  К,  $T_{rot} = T_g = 2200$  К), причем эта неравновесность существует при высокой поступательной температуре газа. Данное обстоятельство весьма существенно, поскольку в этом случае плазма воздействует на обрабатываемую поверхность не только активными частицами, наработанными благодаря неравновесно-высокой колебательной температуре, но и высокой газовой температурой, как это происходит при плазменной обработке поверхности [12]. Указанная особенность неравновесной плазменной струи воздуха дополнительно повышает ее эффективность при обработке поверхности и позволяет увеличить скорость обработки.

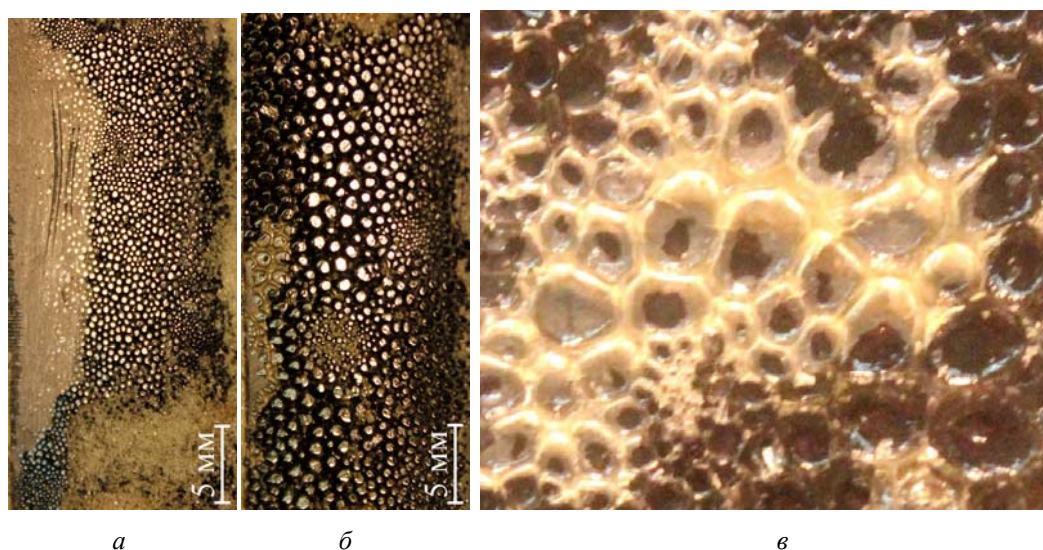
В большинстве случаев повышение смачиваемости поверхности ведет также к улучшению ее адгезионных свойств [1]. Поэтому вначале было исследовано влияние плазменной струи воздуха на смачиваемость поверхности трубы из полиэтилена низкого давления. Эксперимент показал, что положительный эффект от плазменной обработки характеризуется такими цифрами: если величина контактного угла  $\theta$  на необработанной поверхности ПЭ равна  $100^\circ$ , то после обработки плазменной струей в течение 1 с этот угол снижается до величины  $\theta = 41^\circ$ . Происходящий при этом рост поверхностной энергии обычно связывается с увеличением плотности кислорода в верхнем слое полиэтилена, модифицированного плазмой [1]. Эффект от плазменной обработки держится длительное время (несколько часов), что достаточно для последующей операции по нанесению на обработанную трубу пенополиуретана.

После нанесения полиуретановой смолы на поверхность ПЭ на нем происходит формирование слоя пены, объемная структура которой достаточно однородна. Однако на границе ПЭ с пеной формируется тонкий интерфейсный слой, структура которого отличается от структуры пены. Посредством именно этого слоя обеспечивается сцепление пены с ПЭ. Исследования показали, что интерфейсный слой имеет сотовую структуру,

стекловидные стенки которой гораздо плотнее пены. Исследования обнаружили также, что поперечный размер ячеек сотовой структуры коррелирует с высотой и толщиной стенок: чем больше поперечный размер ячеек, тем выше их стенки и они толще, особенно у поверхности ПЭ. Оказалось, что на необработанном плазмой ПЭ его ячейки сотовой структуры мелкие, причем сотовая структура формируется не на всей площади контакта пены с ПЭ, а отдельными островками, занимающими не более 50 % площади ПЭ. Выяснение силы сцепления мелкоячеистых островков с ПЭ показало, что они легко скалываются при слабом

нажатию на них иголкой, т. е. адгезия мелкоячеистого интерфейсного слоя с ПЭ очень слабая. Зато после плазменной обработки ПЭ на его поверхности формируются крупные ячейки, покрывающие почти всю поверхность. Эти ячейки прочно сцеплены с поверхностью ПЭ (попытка соскрести их иголкой не увенчалась успехом), и они удерживают собой всю пенную массу.

Сказанное выше иллюстрируется рис. 2, на котором представлены фотографии сотовых структур на поверхности ПЭ, необработанного (рис. 2, а) и обработанного (рис. 2, б, в) плазменной струей.



**Рис. 2.** Сотовая структура интерфейсного слоя, возникающего на границе ПЭ с пеной полиуретана: а – ПЭ, необработанный плазмой; б, в – ПЭ, обработанный плазмой. На фото (в) дано увеличенное изображение ячеек, формирующихся на обработанном ПЭ. Время обработки  $\approx 2$  с. Использовался ДБР в потоке воздуха, скорость потока  $V = 30$  м/с. Поверхностная плотность мощности струи  $P \approx 30$  Вт/см<sup>2</sup>.

Характерная объемная концентрация паров воды в окружающем воздухе составляет величину около 1 %. Было проведено исследование влияния паров воды на величину адгезии крупноячеистой сотовой структуры с ПЭ. Оказалось, что увеличение объемной концентрации паров воды вплоть до 10 % практически не влияло на размер крупных ячеек и величину их адгезии. Варьирование расстояния обрабатываемого ПЭ от выхода газоразрядной трубки в диапазоне от 1 до 5 мм показало, что наилучший эффект от плазменной обработки наблюдается при расстоянии 2 мм.

### Заключение

Выполненные в работе экспериментальные исследования коаксиального ДБР в потоке воздуха показали сильную термодинамическую неравновесность плазмы, формируемой этим разрядом, и наличие широкого спектра активных частиц в та-

кой плазме. Результаты работы демонстрируют перспективность применения воздушных плазменных струй ДБР при атмосферном давлении для существенного увеличения адгезии полиэтилена низкого давления к пенополиуретану.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 17-02-00234).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Noeske M., Degenhardt J., Strudthoff S., Lommatzsch U. // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2004. Vol. 24. No. 2. P. 171.
2. Akishev Yu., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Nartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 235203.
3. Liu Y., Fu Y. // Plasma Sci. Technol. 2009. Vol. 11. No. 6. P. 704.

4. Akishev Yu., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N. *Physics and Chemistry of Nonthermal Plasma at Atmospheric Pressure Relevant to Surface Treatment*. In: *Plasma Technology for Hyperfunctional Surface. Food, Biomedical and Textile Applications*. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2010.

5. Buyle G., Schneider J., Walker M., Akishev Yu., Napartovich A., Perucca M. *Systems for Surface Treatment*. In Book: *Plasma Technology for Hyperfunctional Surface. Food, Biomedical and Textile Applications*. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2010.

6. Korolev Yu. D. // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. Vol. 85. No. 5. P. 1311.

7. Соснин Э. А., Панарин В. А., Скакун В. С., Тарасенко В. Ф., Печеницин Д. С., Кузнецов В. С. // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 151.

8. Akishev Yu., Balakirev A., Grushin M., Karalnik V., Kochetov I., Napartovich A., Petryakov A., Trushkin N. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2015. Vol. 43. No. 3. P. 745.

9. <http://www.jws-online.de>

10. <http://tantec.com/corona-treatment-of-jacket-pipes-pipetec.html>

11. Laux C. *Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models*. In Book: *Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows*. Rhode-Saint-Gen'ese, Belgium: von Karman Institute Special Course, 2002.

12. <http://www.arcotec.com>

PACS: 52.40.Hf

## Improvement of adhesion of polyurethane foam to the low pressure polyethylene processed by a plasma jet at the atmospheric pressure

Yu. S. Akishev<sup>1,2</sup>, A. V. Petryakov<sup>1</sup>, N. I. Trushkin<sup>1</sup>, and V. A. Ustyugov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> TRINITI, a State Research Center of the RF  
12 Pushkovykh str., Troitsk, Moscow, 108840, Russia  
E-mail: akishev@triniti.ru

<sup>2</sup> NRNU MEPhI  
31 Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia

<sup>3</sup> NPO Stroipolymer  
Bld. 1, 11 Bolotnikovskaya str., Moscow, 117556, Russia

Received July 25, 2017

**Consideration is given to the results of experimental study on generation and properties of a single and the multiple plasma jets formed by dielectric barrier discharge in an airflow at the atmospheric pressure. It is shown that plasma jets are the very effective method for increase in wettability of a surface of polyethylene pipes and improvement of their adhesive properties to the polyurethane foam which is widely used for thermal insulation of the pipes applied in housing and communal services, the oil and gas industry, etc.**

**Keywords:** plasma jet, plasma modification of polymers, polymer adhesion.

### REFERENCES

1. M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch, *Int. J. Adhesion and Adhesives* **24** (2), 171 (2004).
2. Yu. Akishev, M. Grushin, N. Dyatko, I. Kochetov, A. Napartovich, N. Trushkin, Tran Minh Duc and S. Descours, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 235203 (2008).
3. Y. Liu and Y. Fu, *Plasma Sci. Technol.* **11** (6), 704 (2009).
4. Yu. Akishev, M. Grushin, N. Dyatko, I. Kochetov, A. Napartovich, and N. Trushkin. *Physics and Chemistry of Nonthermal Plasma at Atmospheric Pressure Relevant to Surface Treatment*. In: *Plasma Technology for Hyperfunctional Surface. Food, Biomedical and Textile Applications* (WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2010).
5. G. Buyle, J. Schneider, M. Walker, Y. Akishev, A. Napartovich, and M. Perucca. *Systems for Surface Treatment*. In: *Plasma Technology for Hyperfunctional Surface. Food, Biomedical and Textile Applications*. (WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2010).
6. Yu. D. Korolev, *Russian Journal of General Chemistry* **85** (5), 1311 (2015).
7. E. A. Sosnin, V. A. Panarin, V. S. Skakun, V. F. Tarasenko, D. S. Pechenitsin, and V. S. Kuznetsov, *Tech. Phys.* **86** (5), 151 (2015).
8. Yu. Akishev, A. Balakirev, M. Grushin, V. Karalnik, I. Kochetov, A. Napartovich, A. Petryakov, and N. Trushkin. *IEEE Transactions on Plasma Science* **43** (3), 745 (2015).
9. <http://www.jws-online.de>
10. <http://tantec.com/corona-treatment-of-jacket-pipes-pipetec.html>
11. C. Laux. *Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models*. In: *Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows* (von Karman Institute Special Course, Rhode-Saint-Gen'ese, Belgium, 2002).
12. <http://www.arcotec.com>