

**ПРИМЕНЕНИЕ ВЧ-ПЛАЗМЫ Пониженного Давления  
Для Повышения Адгезии Синтетических Материалов  
к Полимерным Связующим и Металлическим Покрытиям\***

**APPLICATION OF LOW-PRESSURE RF PLASMA  
TO INCREASE THE ADHESION OF SYNTHETIC MATERIALS  
TO POLYMER BINDER AND METAL COATINGS**

*Ю.А. ТИМОШИНА, И.И. МОРОЗОВА, Ю.В. ХАРАПУДЬКО, А.Е. КАРНОУХОВ,  
И.И. КАРИМУЛЛИН, Э.Ф. ВОЗНЕСЕНСКИЙ, Н.В. ТИХОНОВА*

*YU.A. TIMOSHINA, I.I. MOROZOVA, YU.V. KHARAPUDKO, A.E. KARNOUKHOV,  
I.I. KARIMULLIN, E.F. VOZNESENSKY, N.V. TIKHONOVA*

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technology University)

E-mail: ybuki@mail.ru

*Качество современных многокомпонентных функциональных композиционных материалов на текстильной основе определяется морфологией материала, наличием функциональных слоев и наполнителей, при этом значительное влияние на эксплуатационные характеристики данных материалов оказывает адгезия между всеми компонентами. В работе исследована возможность применения обработки синтетических текстильных материалов в плазме высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления для повышения их адгезионного взаимодействия в составе многокомпонентных функциональных материалов. Показано, что модификация в ВЧ-плазме воздуха синтетических полимерных материалов на основе полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полиамида (ПА) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) обеспечивает повышение адгезионного взаимодействия с матричными полимерами, клеевыми композициями и металлическими покрытиями. Предварительная ВЧ-плазменная модификация высокопрочных синтетических волокон может быть использована для получения волокнистых полимерных композиционных материалов с повышенной адгезионной прочностью, многослойных материалов на текстильной основе с использованием клеевых композиций, в том числе для устойчивой фиксации дисперсных наполнителей, металлизированных текстильных материалов и материалов, ламинированных полимерными пленками.*

*The quality of modern multicomponent functional composite materials on a textile basis is determined by the material morphology, the presence of functional layers and fillers, while the adhesion between all components has a significant impact on the operational characteristics of these materials. The paper investigated the possibility of using the treatment of synthetic textile materials in the plasma of radio-frequency (RF) discharge of reduced pressure to increase their adhesive interaction as part of multicomponent functional materials. It is shown that the modification of*

---

\* Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Нанотехнологии и наноматериалы" ФГБОУ ВО "КНИТУ".

*the air plasma of synthetic polymer materials based on polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (PA) and polyethylene terephthalate (PET) ensures an increase in adhesive interaction with matrix polymers, adhesive compositions and metal coatings. Preliminary RF plasma modification of high-strength synthetic fibers can be used to obtain fibrous polymer composite materials with increased adhesive strength, multilayer textile materials using adhesive compositions, including for stable fixation of dispersed fillers, metallized textile materials and materials laminated with polymer films.*

**Ключевые слова:** полимерный материал, синтетическое волокно, функциональный текстиль, адгезия, высокочастотный разряд, плазменная модификация, полимерная матрица, металлическое покрытие.

**Keywords:** polymeric material, synthetic fiber, functional textiles, adhesion, radio-frequency discharge, plasma modification, polymer matrix, metal coating.

В настоящее время производство технического текстиля является динамично развивающейся подотраслью текстильной промышленности. Возрастающая потребность в технических текстильных материалах в различных сферах жизни, а также развитие техники и новых технологий определяет актуальность реализации инновационных проектов в области производства технического текстиля со специальными свойствами. На сегодняшний день на мировом рынке функционального текстиля представлено многообразие текстильных материалов с различными свойствами, в том числе высокосорбционными, барьерными, фильтрующими, антибактериальными, антистатическими, электропроводящими, экранирующими, защитными и др. [1...4].

Разработка текстиля со специальными свойствами, в том числе многофункциональных материалов, требует использования различных методов модификации, позволяющих получать сложные композиционные текстильные структуры, содержащие в заданном порядке различные функциональные слои и наполнители. Интерес исследователей и производителей в данной области объясняется потенциальными возможностями получения текстильных материалов, комплексно сочетающих разнообразные функциональные свойства. Преимущества многокомпонентных текстильных материалов, полученных композитными методами, состоит в возможности широкого варьирования и прогнозируемости

свойств в зависимости от используемых компонентов, их взаимного расположения и структуры конечного материала, а также используемых технологий получения. Кроме того, значительное влияние на эксплуатационные характеристики данных материалов оказывает адгезионное взаимодействие между всеми компонентами, обеспечивающее получение функциональных материалов с высокой износостойкостью и устойчивыми во времени свойствами.

К перспективным методам модификации полимерных материалов для улучшения адгезии и придания специальных свойств относят воздействие плазмы газового разряда. Данные методы исключают использование жидких химических реагентов, являются экологичными и ресурсоэффективными, при этом позволяют направленно регулировать свойства поверхности модифицируемых материалов [5...8]. Для получения многокомпонентных материалов со специальными свойствами плазменная обработка может применяться как самостоятельно, так и в совокупности с другими методами [9].

В представленной работе исследована возможность применения высокочастотной (ВЧ) плазменной обработки синтетических текстильных материалов для повышения их адгезионного взаимодействия в составе функциональных материалов, модифицированных дисперсными наполнителями, полимерными и металлическими покрытиями.

В качестве объектов исследования выбраны синтетические текстильные материалы и полимерные пленки:

– высокопрочные многофиламентные сверхвысокомолекулярные полиэтиленовые (СВМПЭ) (Pegasus Hseries Fiber, Китай), полипропиленовые (ПП) волокна (ООО "Стропа-Юг", г. Краснодар, Россия) и полиамидные (ПА) волокна (ООО "Курскхимволокно", г. Курск, Россия) для армирования полимерных композиционных материалов;

– нетканые ПП (АО "Комитекс", г. Сыктывкар, Россия) и тканые полиэфирные (ПЭФ) материалы (ОАО "Моготекс", г. Могилев, Республика Беларусь) в качестве текстильной основы для материалов с дисперсными наполнителями [10];

– ПП и ПЭФ текстильные ленты (ООО "Квинта", г. Казань, Россия), полиэтиленовые (ПЭ), ПП, ПА и полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) пленки (ООО "Данафлекс-нано", г. Казань, Россия), используемые для нанесения металлических покрытий [11].

Плазменная обработка образцов синтетических полимерных материалов осуществлялась на экспериментальной вакуумной ВЧ-плазменной установке (ФГБОУ ВО "КНИТУ", Россия) при подаваемой в разряд мощности 1,4...2,4 кВт, рабочем давлении 10...30 Па, расходе плазмообразующего воздуха 0,01...0,10 г/с в течение 60...600 с [12]. Металлизацию материалов осуществляли в установке магнетронного напыления со сбалансированным магнетроном при давлении 0,05...1 Па, мощности магнетрона 1...10 кВт, в течение 10...15 мин в плазмообразующем газе аргоне, мишени – медь (99,9 %) и хром (99,7 %) [11].

Для оценки влияния ВЧ-плазменной обработки на значения краевого угла смачивания поверхности полимерных пленок использовали прибор Kruss Easy Drop DSA 20E (Германия). Определение коэффициента поверхностного натяжения проводили стандартным методом (ASTM-D-2578) с использованием маркеров с тестовыми чернилами. Для оценки адгезионных свойств СВМПЭ и ПА волокон к полимерным матрицам использовали метод wet-pull-out [13], позволяющий определить нормиро-

ванную величину разрушающей нагрузки микрокомпозита по силе выдергивания волокна из матрицы, в качестве матрицы использовали трехкомпонентную ПЭФ смолу [14]. Адгезионную прочность соединения ПП нетканых и ПЭФ тканых материалов с полимерными связующими определяли по стандартной методике испытаний прочности клеевого соединения при отслаивании (ГОСТ 28966.1–91), в качестве связующих использовали полиуретановую дисперсию "Eurostyle 100" (ООО "Евростиль", г. Ростов-на-Дону, Россия), полиуретановую дисперсию "Dis-Line 2" (ООО "ПолиМикс Казань", г. Казань, Россия), акриловую дисперсию "Акрилан 421" (ООО "Акрилан", г. Владимир, Россия), порошковый полиуретановый термоклей "Rototerm" (ООО "Полимер Корп", г. Казань, Россия). Для оценки адгезии металлического покрытия к ПП и ПЭФ текстильным лентам, ПП и ПЭТФ пленкам использован метод испытания на расслаивание с использованием тестовой липкой ленты 3M 610 Scotch® [11]. Испытание образцов по определению адгезионных свойств к полимерным связующим и металлическим покрытиям проводили на универсальной испытательной машине Autograph AGS-X (Shimadzu, Япония). Исследования поверхности материалов проводили методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) на микроскопе Olympus OLS Lext 4100.

На первом этапе исследовали влияние модификации в плазме ВЧ-разряда пониженного давления в среде воздуха на поверхностные свойства материалов на основе карбо- и гетероцепных синтетических полимеров. В качестве объектов использованы ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ пленки. Результаты влияния ВЧ-плазменной модификации на значения краевого угла смачивания и коэффициент поверхностного натяжения исследуемых образцов представлены в табл. 1, наглядные изображения капли дистиллированной воды на поверхности ПЭ и ПЭТФ пленок приведены на рис. 1 (влияние ВЧ-плазменной модификации на значения краевого угла смачивания образцов ПЭ (а, б) и ПЭТФ пленок (в, г): а, в – исходные образцы; б, г – модифицированные образцы).

Полимерная пленка	Краевой угол смачивания, град		Коэффициент поверхностного натяжения, мН/м	
	до модификации	после модификации	до модификации	после модификации
ПЭ	88	25	32	60
ПП	52	29	30	56
ПА	37	15	46	60
ПЭТФ	65	16	40	60

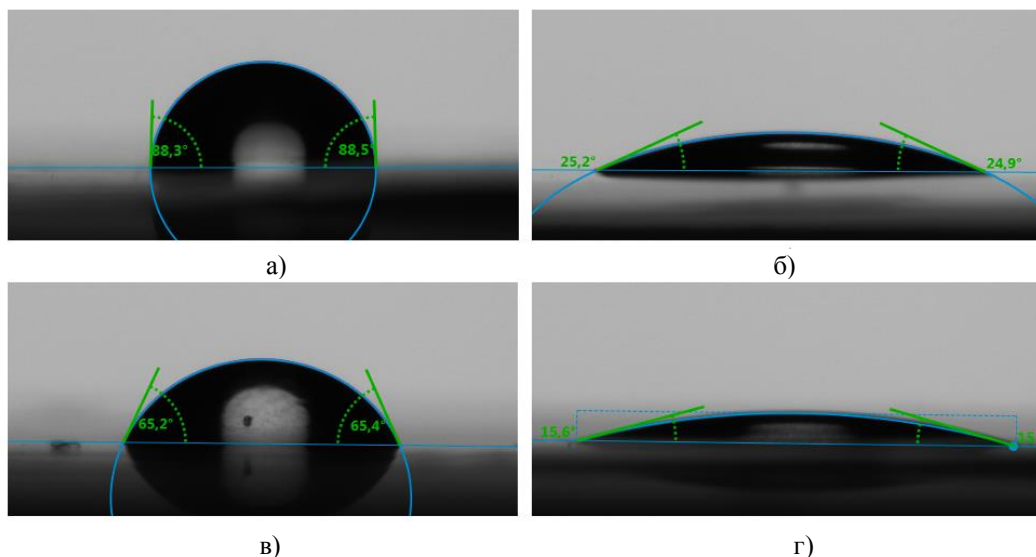


Рис. 1

По полученным данным (табл. 1, рис. 1) можно сделать вывод, что модификация синтетических полимерных материалов в ВЧ-плазме воздуха приводит к снижению значений краевого угла смачивания на 44...75% и повышению величины коэффициента поверхностного натяжения на 30...88% по сравнению с немодифицированными образцами. При этом необходимо отметить, что из-за ограничения используемых тестовых маркеров по максимальной величине коэффициента поверхностного натяжения реальное значение данного параметра для большинства исследуемых материалов может превосходить 60 мН/м. Снижение значений краевого угла смачивания поверхности и поверхностной энергии полимерных пленок свидетельствует о повышении межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз, что создает предпосылки для улучшения адгезионных свойств исследуемых материалов.

На втором этапе оценивали влияние ВЧ-плазменной модификации на адгезионное

взаимодействие синтетических текстильных материалов и полимерных пленок с матричными полимерами и клеевыми композициями. Для оценки адгезии высокопрочных синтетических волокон определяли нормированную величину разрушающей нагрузки микрокомпозитов, изготовленных на основе исходных, модифицированных волокон и ПЭФ матрицы.

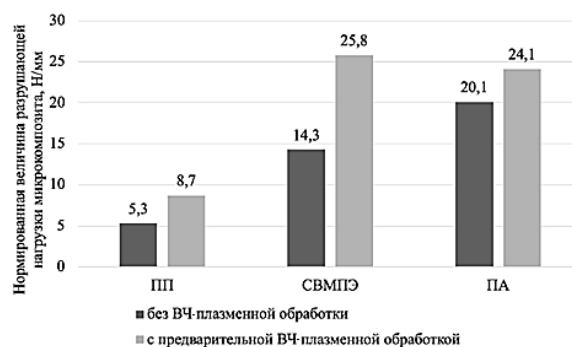


Рис. 2

Полученные результаты представлены на рис. 2 (влияние ВЧ-плазменной модификации на нормированную величину разру-

шающей нагрузки микрокомпозитов на основе СВМПЭ и ПА волокон). Адгезия ПП нетканых материалов и ПЭФ тканей к полимерным клеевым композициям на основе

полиуретанов и акрилатов оценивалась по величине прочности клеевого соединения при отслаивании, результаты представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Клеевая композиция	Прочность клеевого соединения при отслаивании, Н/м			
	ПП нетканый материал		ПЭФ ткань	
	до модификации	после модификации	до модификации	после модификации
Евростайл 100	148,3	> 360,0*	480,1	1160,3
Dis-Line 2	146,6	> 360,0*	321,3	376,4
Акрилан 421	203,0	354,0	182,6	286,0
Rototerm	–	–	480,1	1160,3

П р и м е ч а н и е. \* – Разрыв подложки (текстильного материала) при испытании.

Результаты исследований адгезии синтетических текстильных материалов к полимерным матрицам (рис. 2) и клеевым композициям (табл. 3 – адгезия металлического покрытия к поверхности синтетических полимерных материалов) свидетельствуют о том, что предварительная ВЧ-плазменная модификация полимерного

субстрата способствует повышению его адгезии к исследуемым полимерными связующим, при этом адгезионная прочность микрокомпозитов на основе высокопрочных синтетических волокон возрастает на 20...80 %, адгезионная прочность в системе текстильный материал/клеевая композиция увеличивается на 57...146 %.

Т а б л и ц а 3

Образец	Покрытие	Адгезия, балл (min – 0, max – 5)	
		до модификации	после модификации
ПП пленка	медь	2	4
ПЭТФ пленка	медь	4	5
ПП лента	хром	1	4
ПЭФ лента	хром	4	5

Для оценки влияния предварительной ВЧ-плазменной модификации на адгезию ПП, ПЭФ текстильных лент и ПП, ПЭФ полимерных пленок к металлическим покрытиям проводили испытания на расслаивание с использованием тестовой ленты с постоянной липкостью. Адгезия оценивалась в баллах по наличию дефектов на поверхности металлизированных материалов после отрыва липкой ленты, а также по наличию фрагментов металла на поверхности липкой ленты после отрыва (табл. 3, рис. 3 – КЛСМ-изображения ленты с постоянной липкостью после отрыва от металлизированных ПП пленок (а, б) и ПП текстильных лент (в, г): а, в – образцы без предварительной ВЧ-плазменной обработки; б, г – образцы с предварительной ВЧ-плазменной обработкой).

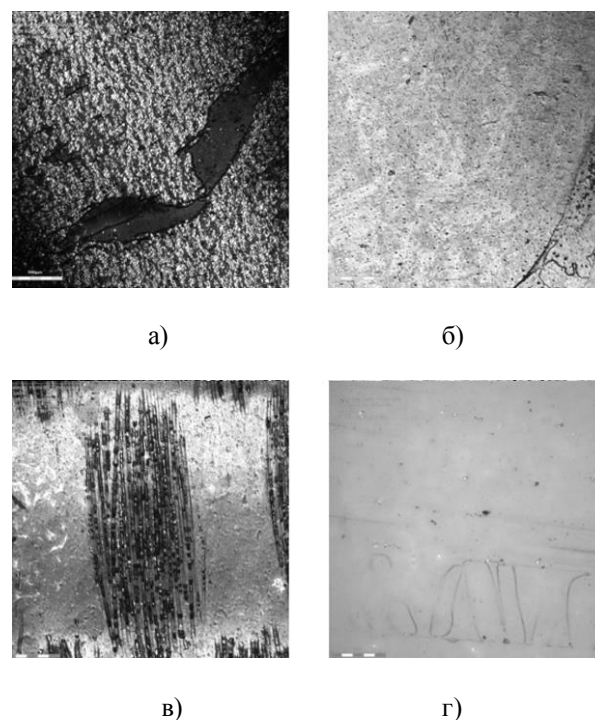


Рис. 3

Результаты исследования адгезии синтетических материалов к металлическим покрытиям (табл. 3, рис. 3) продемонстрировали, что после предварительной ВЧ-плазменной модификации адгезия полимерных материалов к металлическим покрытиям возрастает на 25...400%.

## ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что модификация синтетических полимерных материалов на основе ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ в ВЧ-плазме воздуха обеспечивает повышение их адгезионного взаимодействия с матричными полимерами, клеевыми композициями и металлическими покрытиями. Повышение адгезионных свойств происходит в результате окисления поверхности полимеров в процессе ВЧ-плазменной модификации в среде воздуха, образованию на их поверхности полярных азот- и кислородсодержащих функциональных групп, что приводит к повышению поверхностной энергии, смачиваемости поверхности и способствует повышению межмолекулярного взаимодействия на поверхности раздела фаз [15], [16]. Полученные данные свидетельствуют, что получаемые эффекты зависят от природы полимера, а наибольший прирост адгезионных характеристик наблюдается для материалов на основе карбоцепных полимеров, что связано с отсутствием на поверхности немодифицированных образцов функциональных групп.

Предварительная ВЧ-плазменная модификация высокопрочных синтетических волокон может быть использована для получения волокнистых полимерных композиционных материалов с повышенной адгезионной прочностью; многослойных материалов на текстильной основе с использованием клеевых композиций, в том числе для устойчивой фиксации дисперсных наполнителей; металлизированных текстильных материалов и материалов, ламинированных полимерными пленками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гришанова И.А., Абуталипова Л.Н. Технический текстиль как перспективное направление раз-

вития конкурентоспособной промышленности Татарстана // Вестник технологического университета. – 2016. Т. 19, № 17. С. 84...87.

2. Гобашко Е.А., Леонов С.А., Малевская-Малевиц Е.Д. Современное состояние и перспективные тенденции текстильной отрасли легкой промышленности России // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2019, № 1. С. 23...28.

3. Трещалин М.Ю. Преимущества производства технического текстиля и нетканых материалов в России // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2018, № 1-1. С. 281...289.

4. Енеке М. Мировой рынок технического текстиля: влияние кризиса, тенденции, перспективы // Технический текстиль. – 2012, № 24. С. 210.

5. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. – 2003. Т. 37, № 1. С. 20...26.

6. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // Российский химический журнал. – 2002. Т. 46, №1. С.103...115.

7. Максимов А.И., Никифоров А.Ю. Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // Химия высоких энергий. – 2007. Т. 41, № 6. С. 513...519.

8. Sharnina L.V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies // Fibre Chemistry. – V. 36, № 6, 2004. P. 431...436.

9. Абдуллина В.Х., Сергеева Е.А., Панкова Е.А., Абдуллин И.Ш., Кашипов Н.Ф. Влияние плазмоактивации на фиксацию наночастиц серебра на поверхности полипропиленового волокна // Вестник Казанского технологического университета. – 2009, № 3. С. 53...56.

10. Морозова И.И., Тихонова Н.В., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф. Разработка методики получения фильтрующе-сорбирующего текстильного материала // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2020, №4.

11. Karnoukhov A.E., Timoshina Y.A., Voznesensky E.F., Sysoev V.A., Krasina I.V., Tikhonova N.V. Study of the adhesion of metal coatings on synthetic textile materials // Journal of Physics: Conference Series. – V. 1954, 2021. P. 012016.

12. Сергеева Е.А., Желтухин В.С., Абдуллин И.Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Теория, модели, методы. – Казань: КГТУ, 2011.

13. Кудинов В.В., Крылов И.К., Корнеева Н.В., Мамонов В.И., Геров М.В. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов методом wet-pull-out // Физика и химия обработки материалов. – 2007, № 6. С. 68...72.

14. Karimullin I., Timoshina Y., Voznesensky E., Sysoev V., Kulevtsov G., Shagivalieva R. Influence of

processing in radio-frequency low pressure plasma on the adhesion of synthetic fibers to polymer binders // *Key Engineering Materials*. – V. 899, 2021. P.144...149.

15. Тимошина Ю.А. Влияние молекулярного строения волоконобразующих полимеров на эффекты ВЧ плазменной модификации синтетических волокон // *Изв. вузов. Технология легкой промышленности*. – 2020, № 4.

16. Сергеева Е.А., Корнеева Н.В., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Свойства, структура, технологии. – Казань: КГТУ, 2011.

## REFERENCES

1. Grishanova I.A., Abutalipova L.N. Technical textile as a promising direction for the development of the competitive industry of Tatarstan // *Bulletin of the Technological University*. – 2016. V. 19, No. 17. P. 84...87.

2. Gobashko E.A., Leonov S.A., Malevskaya-Malevich E.D. The current state and prospective trends of the textile industry of light industry in Russia // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. - 2019, No. 1. P. 23...28.

3. Treschalin M.Yu. Advantages of the production of technical textiles and non-woven materials in Russia // *Physics of fibrous materials: structure, properties, high technologies and materials (SMARTEX)*. - 2018, No. 1-1. pp. 281...289.

4. Eneke M. World market of technical textiles: the impact of the crisis, trends, prospects // *Technical Textile*. - 2012, No. 24. P. 210.

5. Gilman A.B. The impact of low-temperature plasma as an effective method for modifying the surface of polymeric materials // *High Energy Chemistry*. - 2003. V. 37, No. 1. S. 20 ... 26.

6. Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maksimov A.I., Titov V.A. Plasma modification of textile materials: prospects and problems // *Russian Chemical Journal*. - 2002. V. 46, No. 1. P.103...115.

7. Maksimov A.I., Nikiforov A.Yu. Comparison of the possibilities of plasma and plasma-solution modification of polymeric materials in the liquid phase // *High Energy Chemistry*. – 2007. V. 41, No. 6. S. 513...519.

8. Sharnina L.V. Low-temperature plasma as the basis for the creation of modern textile chemical technologies // *Fiber Chemistry*. – V. 36, No. 6, 2004. P. 431...436.

9. Abdullina V.Kh., Sergeeva E.A., Pankova E.A., Abdullin I.Sh., Kashapov N.F. Influence of plasma activation on the fixation of silver nanoparticles on the surface of polypropylene fiber // *Bulletin of the Kazan Technological University*. - 2009, No. 3. S. 53 ... 56.

10. Morozova I.I., Tikhonova N.V., Timoshina Yu.A., Voznesensky E.F. Development of a technique for obtaining a filtering-sorbing textile material // *Izv. universities. Light industry technology*. - 2020, No. 4.

11. Karnoukhov A.E., Timoshina Y.A., Voznesensky E.F., Sysoev V.A., Krasina I.V., Tikhonova N.V. Study of the adhesion of metal coatings on synthetic textile materials // *Journal of Physics: Conference Series*. - V. 1954, 2021. P. 012016.

12. Sergeeva E.A., Zheltukhin V.S., Abdullin I.Sh. Modification of synthetic fibrous materials and products by non-equilibrium low-temperature plasma. Theory, models, methods. – Kазan: KSTU, 2011.

13. Kudinov V.V., Krylov I.K., Korneeva N.V., Mamonov V.I., Gerov M.V. Evaluation of the physico-chemical interaction between fiber and matrix in the production of composite materials using the wet-pull-out method // *Physics and Chemistry of Materials Processing*. - 2007, No. 6. S. 68 ... 72.

14. Karimullin I., Timoshina Y., Voznesensky E., Sysoev V., Kulevtsov G., Shagivalieva R. Influence of processing in radio-frequency low pressure plasma on the adhesion of synthetic fibers to polymer binders // *Key Engineering Materials*. – V. 899, 2021. P.144...149.

15. Timoshina Yu.A. Influence of the molecular structure of fiber-forming polymers on the effects of RF plasma modification of synthetic fibers. *Izv. universities. Light industry technology*. - 2020, No. 4.

16. Sergeeva E.A., Korneeva N.V., Zenitova L.A., Abdullin I.Sh. Modification of synthetic fibrous materials and products by non-equilibrium low-temperature plasma. Properties, structure, technologies. - Kазan: KSTU, 2011.

Рекомендована кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов. Поступила 29.09.21.