

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Füüsika instituut

Uku Püttsepp

RASKESTI NAKKUVATE POLÜMEERIDE LIITMINE PLASMATÖÖTLUSE ABIL  
Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Indrek Jõgi PhD

Tartu 2016

## Infoleht (Information)

Käesolev bakalaureusetöö uuris polümeerse rõhusensori kihtide, termoplastilise polüolefiini ning termokõveneva polüimidi liimivaba liitmist plasmatöötuse ning kuumpressimise abil. Lisaesmärgina uuriti ka termoplastilise polüolefiini ning vase liimivaba liitmist. Plasmatöötuseks kasutati kahte meetodit: atmosfäärirõhul õhus töötavat dielektrik-barjäärilahendust ning argoon-hapnik gaasisegus töötavat madalrõhu-raadiosagedusplasmalahendust. Plasmatöötuse mõju pindadele hinnati destilleeritud vee tilgatesti ning Fourier-pöörde täielikult peegeldava infrapunaspektroskoopiaga. Lamineerimistugevuse hindamiseks tõmmati laminaadid lahti spetsiaalse tõmbemasinaga.

The aim of this baccalaureate thesis was to study joining polyimide and polyolefin layers used in a polymeric pressure sensor without the aid of adhesives via plasma treatment and hot-plate pressing. As extra work, the plasma-treated adhesion of polyolefin and copper was measured. The surfaces were treated in an ambient pressure dielectric-barrier discharge in air and low-pressure high frequency plasma in argon-oxygen gas mixture. The effect of plasma treatment was evaluated using the sessile drop test with distilled water and via attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. The strength of lamination was assessed by a specialized pulling machine.

## Kasutatud lühendid

ATR-FTIR - Fourier-pöörde täielikult peegeldav infrapunaspektroskoopia (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

DBL - dielektrik-barjäärilahendus (*dielectric barrier discharge*)

MR-RSL - madalrõhu-raadiosagedusplasmalahendus (*low-pressure high frequency plasma*)

PI - polüimiid (*polyimide*)

TPO - termoplastiline polüolefiin (*thermoplastic polyolefin*)

# Sisukord

Sissejuhatus.....	4
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Sensormaterjalid.....	6
1.2 Plasmatöötlus.....	7
1.3 Pinnaenergia hindamine.....	9
1.4 ATR-FTIR spektroskoopia.....	9
2. Materjal ja metoodika.....	10
2.1 Materjalid ja pinnatötlused.....	10
2.1.1. Pinnatöötlus dielektrik-barjäärlahenduse seadmega.....	11
2.1.2. Plasmatöötlus madalrõhulisel raadiosageduslahendusel.....	12
2.2. Materjalide lamineerimine ja lahtitõmbamine.....	13
2.3. Pinnauuringud.....	15
2.4. Andmetöötlus.....	15
3. Tulemused ja arutelu.....	16
3.1 TPO-PI laminaadi lahtitõmbamise töö sõltuvus DBL töötuse ajast.....	16
3.2 Plasmatöötuse kestuse mõju pindade hüdrofiilsusele.....	17
3.3 ATR-FTIR spektrid Velostat TPO pinnalt.....	20
3.4 Karestimise mõju laminaatide nakkele.....	21
3.5 DBL ning MR-RSL töötuste erinevus laminaatide delamineerimise töös.....	23
Kokkuvõte.....	25
Lamination of difficult to adhere polyimide, polyolefin and copper layers by plasma treatment and heat pressing.....	27
Tänuavaldused.....	29
Kasutatud kirjandus.....	30
Litsents.....	31

# Sissejuhatus

Käesoleva bakalaureusetöö teema tõstatab autori igapäevatööst ettevõttes Heelosophy (Tartu), mis valmistab kotsakingadele tugitaldasid. Need tugitallad valmistatakse iga kandja jalatalla ainulaadse rõhuprofiili järgi, mis mõõdetakse otse kinga sees kõndimise ajal. Rõhu mõõtmiseks on ettevõttes arendatud spetsiaalne õhuke (2-3 mm) sensor. Kogu sensori elektroonika on talle sisse integreeritud ning andmed loetakse arvutisse pärast mõõtmist üle USB kaabli.

Praegu kasutataval sensorite valmistamise tehnoloogial on mitmeid puudusi. Täpseks mõõtmiseks peab sensor olema võimalikult sarnane kinga sisetalla kujule. See nõue on loonud olukorra, kus iga sensor valmistatakse inseneride käsitööna vastavalt jalanumbritele.

Nimetatud sensorid koosnevad mitmest polümeeri kihist, mis on omavahel äärtest ühendatud. Ettevõtte tegelik soov on polümeeride kihid omavahel lausliita. Siis ei peaks iga kinga suuruse jaoks eraldi äärtest kleebitavat sensorit tootma ning sensorid saaks automaatselt stantsraudadega välja lõigata. Seejuures tuleks sensori kihid omavahel liita liimivabalt, sest vastasel juhul häiruksid sensorkihtide vahelised elektrisignaalid.

Varasemast on teada, et plasmataotlus suurendab polümeeride pinnaenergiat, mis parandab nende polümeeride nakkumist[1][2][3][4]. Kuigi kasutatud materjalide limivaba liitmist kirjanduse põhjal uuritud ei ole, toetatakse töös polümeeride dielektrik-barjäärlahenduse ning madalrõhulise-raadiosageduslahenduse mõju käsitlevatele uurimustele[1][2][3].

Sensortallas kasutatud polüümiid on kõrge temperatuuritaluvusega (kasutustemperatuur +400 °C) termokõvastuv polümeer, mille kihtide kuumpressimine vajab suuri rõhkusid ja temperatuure[5]. Seevastu on sensorkihina kasutusel olev polüolefiin termoplastik, millesarnaste liitmine kuumpressimisega on levinud protsess näiteks toidu hermeetilisel pakendamisel (polüetüleen sulab ligikaudu 120 °C juures). Termokõvastuva polüümiidi liitmine termoplastilise polüolefiiniga nõuab erilisi pinnatöötusi ja liime[5]. Viimast aga raskendab asjaolu, et mõlema mainitud polümeeri pinnad on keemiliselt väga inertsed. Töös kirjeldamisele tulev meetod võimaldab nendest probleemidest mööda minna ning sensormaterjali polüümiidi ja polüolefiini omavahel liimivabalt liita.

Käesoleva töö põhieesmärk oli omavahel lamineerida rõhusensori polümeersed kihid plasmatöötuse ning kuumpressimise abil.

Lisaks anti esmasne hinnang samamoodi töödeldud ning lamineeritud vase ja sensorpolümeeri nakketugevusele.

Täpsemalt uuriti, milline mõju on atmosfäärirõhul õhukeskkonnas töötava dielektrik-barjäärilahenduse (DBL) kestusel tahmapigmentidega segatud termoplastilise polüolefiini (TPO) ning termokõvastuva polüimiidi (PI) nakkumisele. Võrdlevad nakketugevuse mõõtmised tehti argoon-hapnik madalrõhu-raadiosagedusplasma (MR-RSL) töödeldud pindadega. Uuriti, kuidas mõjutab plasmatöötlemine TPO, PI ning sensori elektrodmaterjali vase (Cu) pindade hüdrofiilsust. Lisaks sooritati esmased mõõtmised plasmatöödeldud ning kuumpressitud TPO-Cu laminaadi tugevuse hindamiseks.

Pindade aktiveerimist plasmatöötuse tulemusena hinnati veetilga meetodil ning materjalide ATR-FTIR spektrite põhjal. Lisaks selgitati plasmatöötusele eelneva karestamise mõju TPO-PI ning TPO-Cu pindade nakkumisele.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Sensormaterjalid

Tahmapigment (*carbon black*) ehk tahm on naftatööstuse saadus, mis koosneb poolpõlenud süsinikuosakekestest[6]. Tahmapigment on plastmassitööstuses levinud pigmentaine, mis annab karakterse värvuse näiteks mustadele prügikottidele. Lisaks värvusele annab tahmapigment kiledele elektrijuhtivuse[6][7].

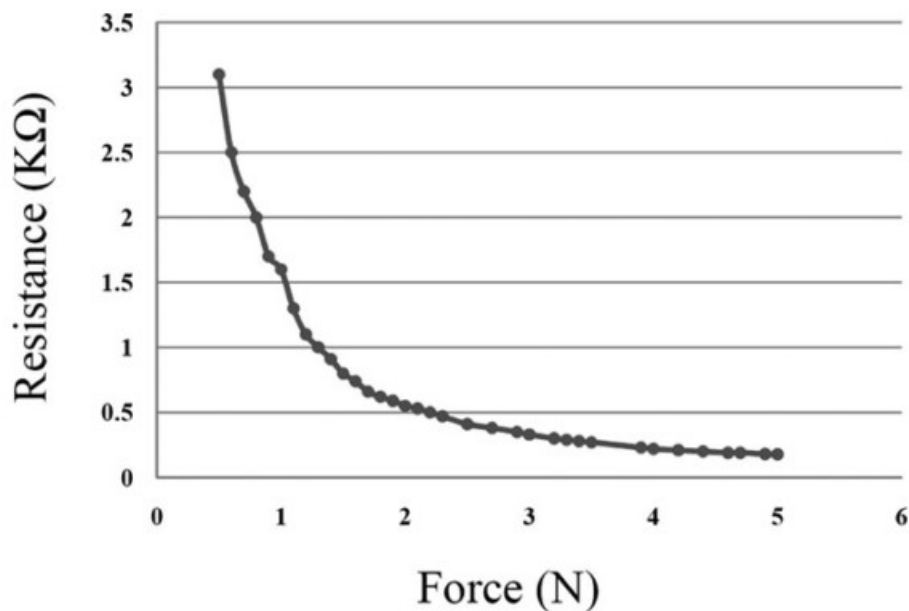
Elektrit juhtivad tahmapigmenti sisaldusega plastid on kasutusel antistaatilise pakendusmaterjalina. Neid on tootnud näiteks ettevõtte 3M brändi Velostat (polüolefiin) all ning Caplinq brändi Linqstat (polüetüleen) all. Hiljutise arenguna on nimetatud kiled võetud kasutusele rõhusensoritena[8]. Näiteks valmistasid Preetham, C., Ramakrishnan, G., Kumar, S. *et al* Velostatist sensorkinda, mis õppis masinõppealgoritmide abil viipekeelt[9].

Tahmapigmentiga segatud elastsetes polümeerides leiab aset rõhust sõltuv volumeetriline juhtivusefekt. Tahmapigmenti osakesed moodustavad elektriliselt isoleerivas polümeermaatriksis nn. juhtivustsentrid. Linqstati näitel on need osakesed ligikaudu 500 nm läbimõõduga[8]. Kui elastsele polümeerile survet avaldada, lähenevad tahmaosakesed üksteisele ning nende omavaheline elektritakistus väheneb (suureneb juhtivus)[6]. Kogu polümeer-sensori elektritakistuse muut avaldub järgmise üldise matemaatilise mudeliga (1)

$$R = \frac{(L - 1)R_m + LR_c}{S} \quad (1)$$

kus  $R$  on juhtivustsentrite vaheline summaarne takistus,  $L$  on ühe juhtivuskanali (*conductive path*) moodustava tahmaosakeste hulk,  $R_m$  on kahe naaber-tahmaosakese vaheline kaugus,  $R_c$  on ühe tahmaosakese takistus ning  $S$  on kõikide juhtivuskanalite koguarv[8].

Polümeeri juhtivus sõltub selle mudeli põhjal üldiselt kahte tüüpi takistusest: tahmaosakeste deformeeritava otsekontakti (*constriction resistance*) takistusest ning tunnelleerumistakistusest (*tunneling resistance*)[8].



**Joonis 1:** Kalantari, M., Dargahi, J., Kövecses, J. et al[8] Linqstatist valmistatud jõusensori takistus sõltuvalt sellele rakendatud jõust. Vertikaalteljel on takistus (Resistance ing k) kiloomides ning horisontaalteljel jõud (Force, ing k) njuutonites.

Juhtival polümeerikilel põhinevad sensorid koosnevad valdavalt kahest metallelektroodist, mille vahele paigutatakse sensorkile. Teine sensori valmistamise viis on asetada takistust mõõtvad elektroodid ühele poole kilet ning fikseerida kihtide omavaheline asend servadest, nn. aktiivalast eemal kas kahepoolse teibi, liimi või mõne muu kinnitusvahendiga (analoogne sensor on toodud joonisel 2).



**Joonis 2:** Ameerika ettevõtte Adafruit FSR (Force Sensing Resistor) sensor (sensori ümar osa on ligikaudu läbimõõduga 1 cm). See koosneb juhtivast tahmapigmendi-sisaldusega polümeerist, mille ühe külje vastu on asetatud kaks kammelektroodi[10].

Harilikult rakendatakse sensor lihtsasse pingejagurisse, mille pingeväljund arvutatakse pärast diskreetimist ümber jõuks.

## 1.2 Plasmatöötlus

Plasma on aine olek, mida iseloomustab suur vabade laengukandjate kontsentratsioon. Plasma sisaldab elektrone, ioone, kõrge energiaga neutraalseid osakesi ning radikaale. Sageli kaasneb plasmalahendustega kiirgusemissioon nähtavas, ultravioletses ja infrapunases spektriosas[2].

Plasmas on mitmeid tehnoloogilisi kasutusvaldkondi, näiteks osooni tootmises, elektrikeevituses, plasmateleerites, fluorestsentslampides ning õhu saasteainetest puhastamises[11][12][13]. Lisaks eelmainitule kasutatakse plasmat laialdaselt ka pindade, sh. polümeeride puhastamiseks ning aktiveerimiseks[14][1][2][3]. Võrreldes keemilise töötlemisega on pindade plasmatöötlamine keskkonnasõbralikum[15].

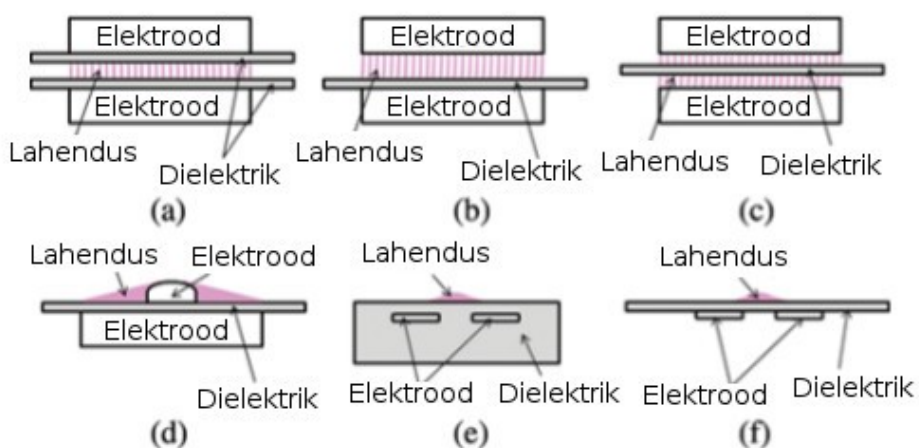
Polümeeride puhastamiseks ning aktiveerimiseks on eriti sobilikud nn. külmad plasmad[2]. Sellisel juhul on ioniseeritud gaas näiteks toatemperatuuril, aga plasma elektronide temperatuur on ligikaudu 10000 K (see vastab energiale  $\sim 1$  eV)[2][11]. Selliseid plasmad kutsutakse ka mittetasakaalulisteks[2][11]. Tänu elektronide suurele energiale tekivad ka külmas plasmas ioonid, kõrge energiaga neutraalsed osakesed ning radikaalid ja kiirgus.

Tänu keemiliselt aktiivsete osakeste tekkele suudab ka külm plasma polümeeri pinda aktiveerida, jättes samas polümeeri makroomadused puutumata[2][11]. Külmas plasmas töödeldava polümeeri pinnal toimub nii keemiline kui füüsiline erosioon. Elektriväljas kiirendatud suure energiaga ioonid võivad polümeeri pinnast aatomeid välja lüüa. Ka oksüdeerivate radikaalide toimel võivad tekkida polümeeri moodustavatest süsiniku ja vesiniku aatomitest lenduvad molekulid CO, CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O. Teine võimalik plasma toime on uute funktsionaalsete pinnaühendite teke[2]. Polümeeride pinna plasmatöötlusel lõhutakse C-C ning C-H sidemeid ja sõltuvalt plasmas kasutatavast gaasikeskkonnast toimub oksüdeerumine, nitreerumine ja fluorinatsioon[2].

Nimetatud protsessidega saab muu hulgas parandada polümeersete pindade nakkevõimet[16][17][18]. Mittepolaarsete olefiinide (k.a. TPO) korral suureneb märgavus tänu polaarsete ühendite (näiteks C=O, COO-) tekkele polümeeri pinnal[19].



Üks võimalikke atmosfäärirõhul sooritatavaid külmasplasmatootluse meetodeid on nn. dielektrik-barjäärilahendus (DBL)[11]. See on nähtus, mille käigus tekib elektriline läbilöök kahe elektroodi vahel, millest üks on kaetud dielektriku kihiga. Elektrilise läbilöögi tõttu tekkivas lahenduskanalis liikuva laengu kogunemine dielektrikule ja vähendav lahenduskanali elektrivälja kuni lahendus lõpeb. Tänu dielektrikule kestab läbilöök vaid mõnedkümnend nanosekundid ja gaasitemperatuur ei jõua selle aja jooksul voolu toimel oluliselt kasvada[11]. Samas on elektronide temperatuur kõrge ja seetõttu tekivad lahenduse käigus oksüdeerimiseks vajalikud keemiliselt aktiivsed osakesed. DBL eelis on lisaks kõrgele rõhule (st. võrreldes madalrõhu-lahendustega) ka paindlik elektroodide kuju ning lahenduse tekitamiseks valitav gaasikeskkond, aga ka tehnoloogilise lahenduse lihtsus ning sellest lähtuvalt madal hind[2][20].



**Joonis 3:** Mõned DBL saamise topoloogiad. (a)-(c) on nn. ruumlahendused. Töös kasutati (e) tüüpi pindlahendust (pindlahendused on (d)-(f))[2].

DBL lahendus sarnaneb paljuski katmata metallelektroodide vahel tekkivale lahendusele[11]. Mõlemal juhul kirjeldab lahenduse teket homogeenses elektriväljas empiiriline Pascheni seadus[11]. Erinevalt katmata elektroodidega lahendusest ei saa DBL tekkida alalispinge korral, sest dielektriku kiht teeb süsteemist kondensaatori, millel on ideaalsel juhul alalispingele lõpmata suur takistus. Samas tekib katmata elektroodide korral kergesti elektrikaar, mille temperatuur ulatub tuhandetesse kraadidesse.

### 1.3 Pinnaenergia hindamine

Plasmatöötluse pind-aktiveeriva mõju hindamiseks on levinud meetod nn. tilgatest (*sessile drop method ing k.*). Selle käigus tilgutatakse plasmatöödeldud pinnale vedelikutilk ning mõõdetakse tilga laialivalgumise nurk pinna suhtes. Mõõdetud nurga põhjal antakse hinnang töödeldud pinna pinnaenergia muudule[2][3][21]. Polaarseste funktsionaalsete ühendite määramiseks kasutatakse tilgutatava vedelikuna valdavalt destilleeritud vett, aga ka alkohole[22]. Tilgatesti eelis seisneb selle tegemise lihtsuses.

### 1.4 ATR-FTIR spektroskoopia

Funktsionaalsete rühmade määramiseks plasmatöödeldud pinnal kasutatakse sageli ATR-FTIR spektroskoopiat. Töödeldud pind viiakse kontakti suurema murdumisnäitajaga kristalliga. Kristalli ühest otsast lastakse seejärel hoolikalt valitud nurga all sisse infrapunakiirgus. Sõltuvalt spektromeetri ehitusest võib see kiir kristalli, sh. uuritava pinnaga kontaktis oleva tahu pealt peegelduda üks või mitu korda. Peegeldumise käigus murdub osa infrapuna-kiirgusest kristallist välja ning põhjustab kristalli kohal kuni mõne  $\mu\text{m}$  kõrguse lainekese(valem 2)[23].

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

*Selgitus:*  $d_p$  on kiirguse uuritavasse materjali tungimise sügavus. See sõltub nii ATR-FTIR kiirguse lainepikkusest  $\lambda$ , ATR kristalli murdumisnäitajast  $n_1$ , lainekest neelava aine murdumisnäitajast  $n_2$  kui ka kiire langemisnurgast  $\theta$  kristalli murdva, mõõteobjektiga kontaktis oleva pinna suhtes.

Pärast peegeldumisi võetakse kristallist väljunud kiirguse signaalist andmete järeltöötleses Fourier pööre ning kuvatakse spektrogramm teljestikus neeldumine - lainearv. Spektrogrammilt hinnatakse karaktersete neeldumisribade järgi uuritava pinna keemiline koostis. Plasmatöödeldud polülolefiinide pindade puhul on karakterseteks ribadeks näiteks C=O ehk karbonüülühendid  $1640 \text{ cm}^{-1}$  ja  $1737 \text{ cm}^{-1}$  piirkonnas[3]. ATR-FTIR eeliseks on analüüsi tegemise kiirus ning lihtsus.

ATR-FTIR suudab pinnaühendeid tuvastada kuni mõne  $\mu\text{m}$  sügavuselt. Et plasmatootlus aktiveerib polümeeride pinda kuni 10  $\mu\text{m}$  sügavuseni, ei pruugi polümeeri pinnal nõrgemalt esindatud ühendid ATR-FTIR spektrogrammis kajastuda[2].

## 2. Materjal ja meetoodika

### 2.1 Materjalid ja pinnatöötled

Pindade töötlemist ja lamineerimist katsetati kahe erineva materjaliga: sensori aluspinnana kasutusel oleva painduvat elektroonika trükkplaati AN10 (CIF, Prantsusmaa) (joonis 4) ning sensorkilena suure juhtivusega TPOd Velostat (3M, USA) (joonis 4). Kasutatud Velostat kile paksus oli ligikaudu 100  $\mu\text{m}$  ning pindjuhtivus  $< 500 \Omega \cdot \text{cm}$ . Kahepoolse (ühelt poolt PI, teiselt poolt Cu) AN10 trükkplaat-laminaadi PI kihi paksus oli 50  $\mu\text{m}$  ning Cu kihi paksus 35  $\mu\text{m}$ . Tingituna DBL generaatori mõõtmest löigati kõik töödeldavad ning lamineeritavad materjalid 5 cm x 6 cm tükkideks.



*Joonis 4: Eksperimentides kasutatud materjalide tükid suurusega 5 cm x 6 cm, vasakult: AN10 polüümiid, 3M Velostat termoplastiline polüolefiin, AN10 vask (polüümiidi vastasküljel).*

Testtükke puhastati enne igat töötlemist atsetooni kastetud paberrätiga ning igat testtükki kasutati vaid korra. Karestamise mõju hindavates eksperimentides karestati testtükkide pindasid P-320 (osakeste keskmine suurus 46,2  $\mu\text{m}$ ) liivapaberiga.

Testtükke töödeldi kahe erineva plasmaseadmega, mis põhinesid dielektrik-barjäärilahendusel (DBL) ning madalrõhulisel raadiosageduslahendusel (MR-RSL) (TÜ Füüsika instituut).

### 2.1.1. Pinnatöötlus dielektrik-barjäärilahenduse seadmega

Õhus töötava barjäärilahenduse tekitamisel kasutati seadet (Kyocera, Jaapan) (joonis 5), mille korral olid kammisarnased elektrodid asetatud keraamilise plaadi sisse. Elektrodidele pinge rakendamisel tekkisid keraamilise plaadi kohal õhus pindlahenduskanalid, mis ulatusid kuni 1 mm kõrgusele plaadist. Rakendatud siinuselise pinge sagedus oli 6 kHz.



*Joonis 5: Vesijahutusega dielektrik-barjäärilahendus (TÜ Füüsika Instituudi gaaslahenduslabor). Seadme aktiivne pindala oli ligikaudu 4 cm x 6 cm.*

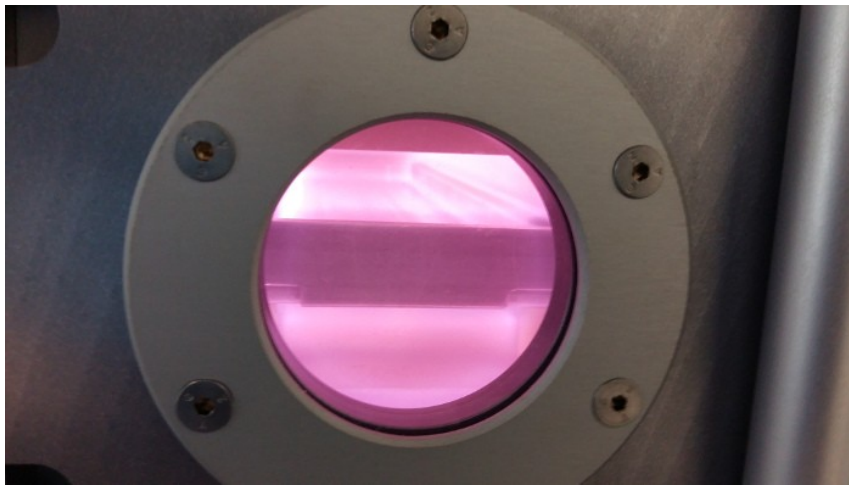
Kõik DBL töötused sooritati normaalrõhul õhukeskkonnas. Töötused sooritati 0,5 min, 1 min, 2,5 min ja 5 min seeriatena. DBL seadme kohal hoiti testtükke ligikaudu 1 mm kõrgusel perforeeritud polüetüleenist plaadi abil, mille vastasküljel tekitati tolmuimeja abil alarõhk. Ühtlasema töötuse nimel liigutati testtükke plasmaseade pinna kohal edasi-tagasi (esialgsed katsed näitasid, et staatilises asendis töötlus aktiveeris pinnad ebaühtlaselt). Plasmaseadme võimsuse hindamiseks registreeriti pinged plasmaseadme elektrodide otstelt ja ühe elektrodiga jadamisi ühendatud kondensaatorit mahtuvusega  $C$ . X-Y režiimis ostsilloskoobiga mõõdetud Lissajous' kujundite põhjal sai arvutada ühe perioodi jooksul lahendusse antud energia arvestades asjaolu, et kondensaatoril olev laeng  $q=Cu_c$  on võrdne dielektrikule kogunenud laenguga[24]. Kõikide sooritatud DBL töötuste korral oli võimsus 9(5) kV juures 75(3) W.

Töötuse vältel jahutati DBL seadet vesijahutus-süsteemiga. Enne töötlemise asumist lasti seadmel mõnda aega nn. tühjal töötada, et stabiliseerida plasmaseadme pinna temperatuur ja tagada lahenduse ühtlasem jaotus pinnal. Eelnimetatud ajaseeriade käigus jäi generaatori pinna temperatuur infrapuna-termomeetriga mõõdetuna vahemikku 45-55 °C.

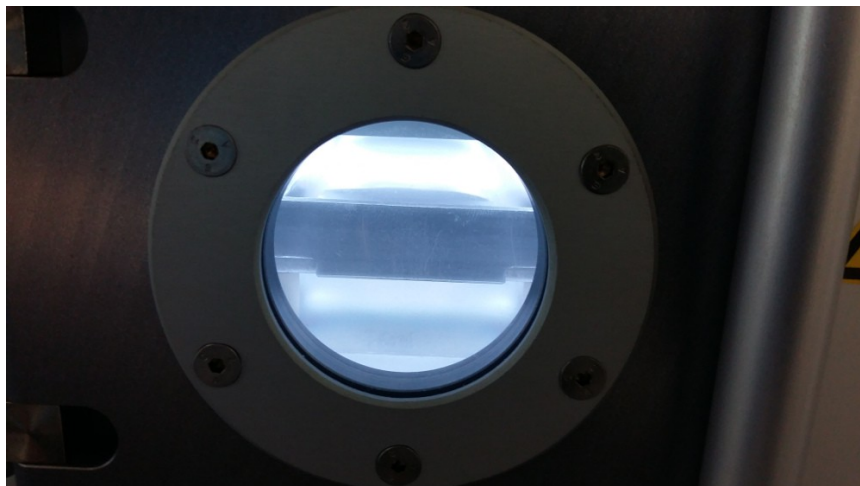
### 2.1.2. Plasmatöötlus madalrõhulisel raadiosageduslahendusel

Testtükide MR-RSL argoon-hapnik plasmatöötlus teostati tööstusliku seadmega Femto PC (Diener, Saksamaa). Seade töötas rõhul 0,3 mbar ja seadme reaktorisse sisenes gaasisegu kus oli 20% O<sub>2</sub> Ar puhvergaasis. Seade oli mahtuvuslikult sidestatud ja rakendati 13,56 MHz sagedusega pinget. Töötlemise ajal hoiti võimsus 100 W juures.

Töödeldavaid tükke hoiti plasmakambris alumiiniumalusel. Et tõmbemasinaga saadud tulemused soosisid nakkumise seisukohalt DBL töötlust, sooritati võrdlevaid MR-RSL töötusi väiksemas mahus, 2,5 min., 5 min. ja 10 min seeriatena.



**Joonis 6:** Tühja reaktoriga MR-RSL lahendus 20% O<sub>2</sub> ning 80% Ar gaaside segus rõhul 0,3 mBar. 100 W võimsusega lahendus toitepinge sagedusel 13,56 MHz. Reaktori vaatlusaknast paistab argoon-hapnik plasmale karakterne lillakas kuma.



*Joonis 7: Jäädvustus hapnik-argoon lahendusega MR-RSL reaktorist, millesse on asetatud 5 cm x 6 cm TPO kile tükid. Tasub märkida, et tühjas reaktoris oli argoon-hapnik plasma karakterse lillaka tooniga. Siin nähtav sinakas toon oli ilmselt tingitud TPO pinnalt lenduvatest C-O osakestest (plasma koostist hinnati läbi reaktori klaasi spektromeetriga USP4000 (Ocean optics, USA)). Seda nähtust arvesse võttes hoiti umbes 5 minuti jooksul enne ja pärast testtükkide sisestamist Ar-O<sub>2</sub> plasmal tühjas reaktoris.*

## 2.2. Materjalide lamineerimine ja lahtitõmbamine

Töödeldud testtükid lamineeriti hüdraulilise plaat-kuumpressiga (TÜ Tehnoloogiainstituudi Arukate materjalide ja seadmete labor). Pressi temperatuuri reguleeriti autotrafoga.

Testtükkide lamineerimine toimus kohe pärast töötlust temperatuuril 105(5) °C ning rõhul 30(5) MPa. Sõltumata pinnatöötlustest pressiti kõiki testtükke samadel tingimustel 10 minutit. Pressi plaatide temperatuuri mõõdeti infrapuna-termomeetriga ning plaatidevaheline rõhk mõõdeti süsteemi hüdraulika külge ühendatud manomeetrilt. Lamineeriti korraga vaid üht tüüpi laminaati, so. kas TPO-PI või TPO-Cu. Enne lamineerimist asetati töödeldud testtükid küpsetuspaberist kotikestesse, et vältida pressi pindade reostamist. Pärast lamineerimist pakendati laminaadid eraldi vaakumkottidesse, et tagada neile kuni tõmbamiseni võimalikult ühesugune ja puhas keskkond.

Kuumpressis lamineeritud testtükid tõmmati lahti spetsiaalse tõmbeseadmega (TÜ Nanostruktuuride füüsika labor). Tõmbamine toimus 180 kraadise nurga all. Tõmbejõudu mõõtis dünamomeeter FH 100 (Sauter, Šveits) maksimaalse amplituudiga +/- 100 N. Tõmbe nihke

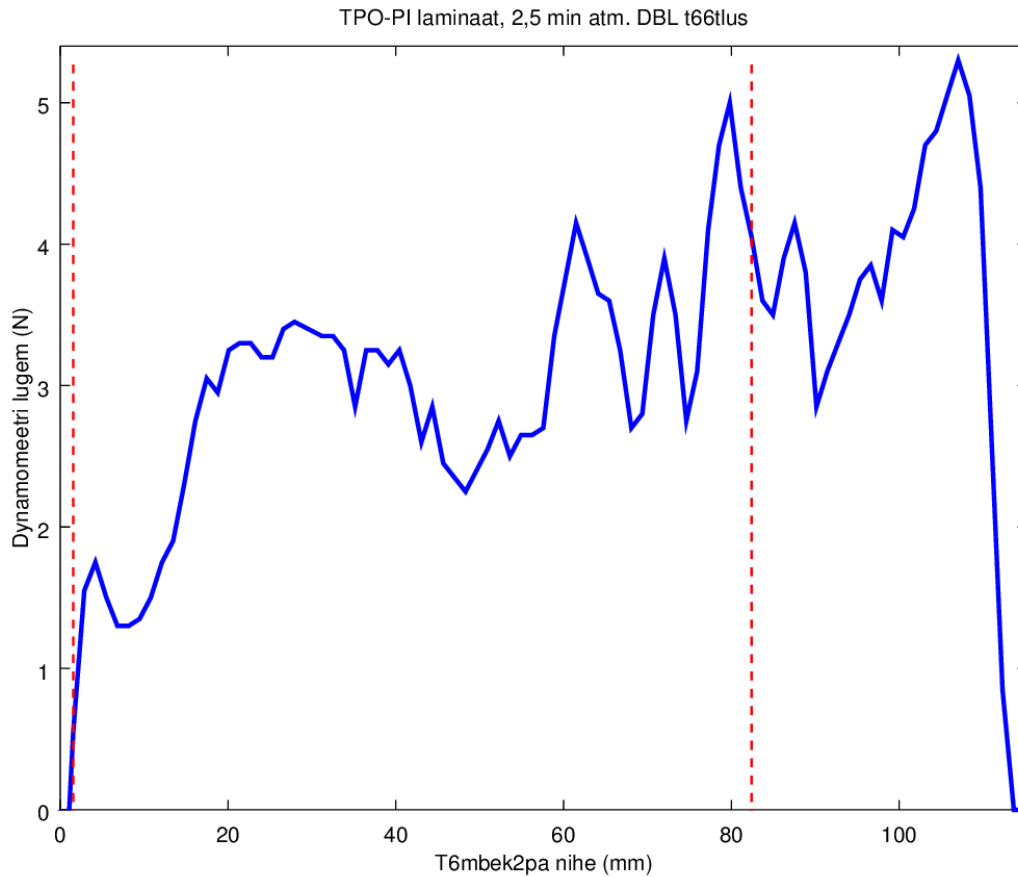
registreeris elektrooniline nihik. Mõlemad nimetatud mõõteriistad saatsid andmed üle jadasiini arvutisse, kus neid vastavas programmis töödeldi.

Enne testtükkide laminaatide lahti tõmbamist lõigati need vastavalt tõmbemasina käppade suurusele 2 cm x 6 cm ribadeks. Nii teostati ühe laminaadi põhjal kaks võrdlevat mõõtmist. Kõik tõmbamised tehti tõmbemasina mootori pingel 4,3 V ning voolutugevusel 0,6 A. Selline seadistus andis tõmbekäppade eraldumise kiiruseks 1,32 mm/s. Laminaatide lahti tõmbamise töö hinnati andmete järeltöötlemisel tõmbemasina väljundandmete N-m integraaliga (valem 3).

$$A(x) = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx \quad (3)$$

Kõik integraalid võeti nimetatud kiirust konstantsena hoides rajades 0 mm - 80 mm. Graafikud (joonis 8) joonistati ning arvutused sooritati kõikide tõmbekatsete jaoks.





**Joonis 8:** Näidis tõmbemasina toorandmetest. Sellel on esitatud 2,5 min. atmosfäärirõhul õhus DBL töödeldud TPO ja PI laminaadi lahti tõmbamine teljestikus jõud (N) - tõmbekäpa nihe (mm). Punaste punktiirjoontega on tähistatud ala, mille integreerimisel (joonealune pindala) hinnati laminaadi lahti tõmbamiseks vajalik töö, so. ligikaudu 80 mm tõmbekäppade nihke korral. Antud juhul oli maksimaalne tõmbekäppade eraldus 115,9 mm, maksimaalne dünamomeetri lugem 5,3 N (keskmise 2,85 N) ning 80 mm lõigul käppade eraldumise kiirusega 1,32 mm/s töö 0,24 J.

## 2.3. Pinnauuringud

Töötluste mõju TPO, PI ning Cu pindadele uuriti kahel meetodil. Esiteks sooritati testtükkide plasma-töötlusjärgse pinnaenergia hindamiseks nn. tilgatest: töödeldud pindadele pipeteeriti automaatpipetist viis 5 µL destilleeritud vee tilka (joonis 9). Tilga laialivalgumine jäädvustati pealtvaates fotoaparaadiga. Piltidelt arvutati viie tilga keskmine läbimõõt, mille põhjal arvutati ligikaudne kontaktnurga väärtus (valem 4, kus  $d$  on millimeetrites ning  $\varphi$  kraadides).

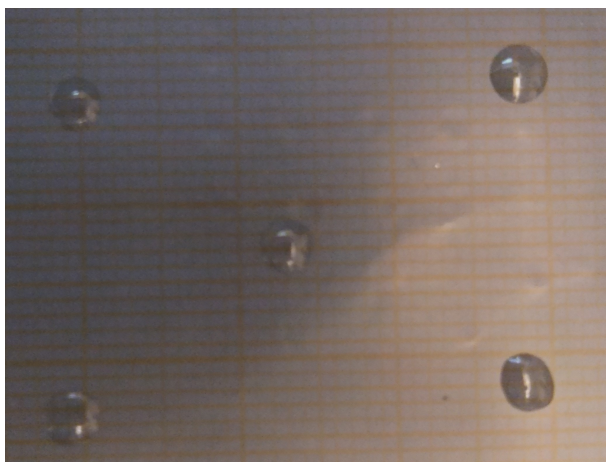
$$\varphi(d) = 2.25 * d^2 - 69,26 * d + 235,95 \quad (4)$$

Eeltoodud lähendusvalemi leidmisel kasutati asjaolu, et pinnalolev tilk on lähendatav sfäärilise

segmendina, mille ruumala on  $V = \frac{\pi h(3a^2 + h^2)}{6}$ , sfääri raadius on  $r = \frac{(a^2 + h^2)}{2h}$  ning

$\cos \varphi = 1 - \frac{h}{r}$ , kus  $a$  on segmendi põhja raadius,  $h$  on segmendi kõrgus ning  $\varphi$  on

kontaktnurk.



**Joonis 9:** 5 min. DBL töötlusega TPO, millele on tilgutatud 5 µL destilleeritud vee tilgad.

Millimeeter-paber on TPO pildile lisatud järeltöötluses (läbipaistvus 30%). Kõik pildid tehti sama kaameraga samadel tingimustel. Tilkade keskmised läbimõõdud hinnati millimeeter-paberi taustal.

Töödeldud TPO pinna keemiliste muutuste hindamiseks sooritati mõõtmised ATR-FTIR peegeldava infrapuna-spektromeetriga ALPHA (BRUKER, Šveits) (TÜ Gaaslahenduslabor).

Mõõtmistel koguti 16 spektri keskmine, spektrid registreeriti vahemikus 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  lahutusvõimega 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Testtükkide pipeteerimine 5  $\mu\text{L}$  tilkadega ning mõõtmised ATR-FTIR spektromeetriga teostati pärast töötlust. Pipeteerimised tehti nii MR-RSL kui DBL töödeldud pindadele. Süstemaatilised ATR-FTIR mõõtmised sooritati tulemuste põhjal ainult DBL töödeldud TPO pinnale.

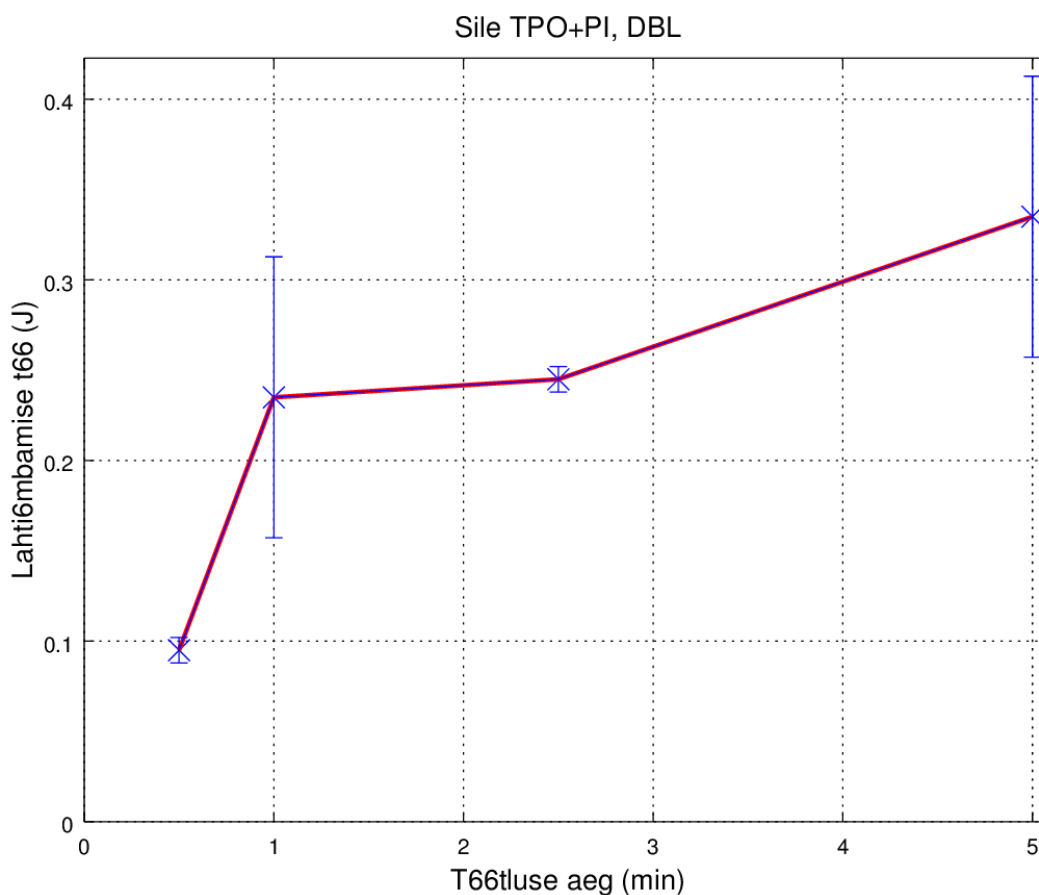
## 2.4. Andmetöötlus

Andmed järeltöödeldi tarkvarapakettidega Octave, MathCAD, GIMP ja MS Excel.

### 3. Tulemused ja arutelu

#### 3.1 TPO-PI laminaadi lahtitõmbamise töö sõltuvus DBL töötuse ajast

Töö eesmärges silmas pidades hinnati vaid TPO ja PI laminaadi nakke tugevust sõltuvalt DBL töötuse ajast (joonis 10).

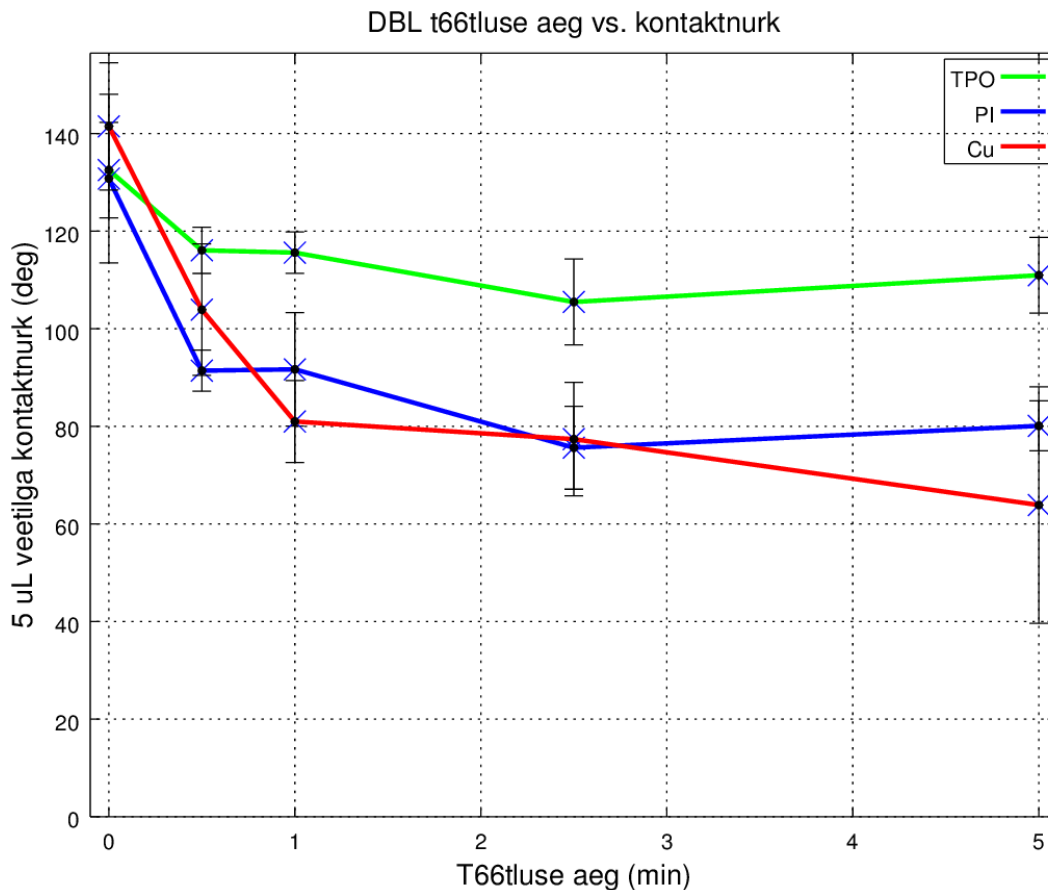


*Joonis 10: Graafikul on esitatud TPO ja PI laminaadi keskmine ( $n=2$ ) lahtitõmbamise töö sõltuvalt DBL töötuse ajast. Pressimine kestis 10 minutit plaatidevahelisel rõhul 30(5) MPa ning temperatuuril 105(5) °C. DBL töötus toimus atmosfäärirõhul õhus.*

Üldiselt täheldati, et pikem DBL töötus andis TPO ja PI laminaadile tugevama nakke, mis on nähtav joonisel 9. 30 sekundit DBL töödeldud TPO-PI laminaadi lahti tõmbamiseks tegi

tõmbemasin tööd keskmiselt 0,1 J ning 2,5 min. töötuse puhul 0,25 J. 5 min. töötuse puhul tegi masin tööd 0,34 J. Teisiti öeldes saavutati maksimaalsest, 5 min. töödeldud pindade nakkest 70,1% juba pärast 1 min. DBL töötlust.

### 3.2 Plasmatöötuse kestuse mõju pindade hüdrofiilsusele

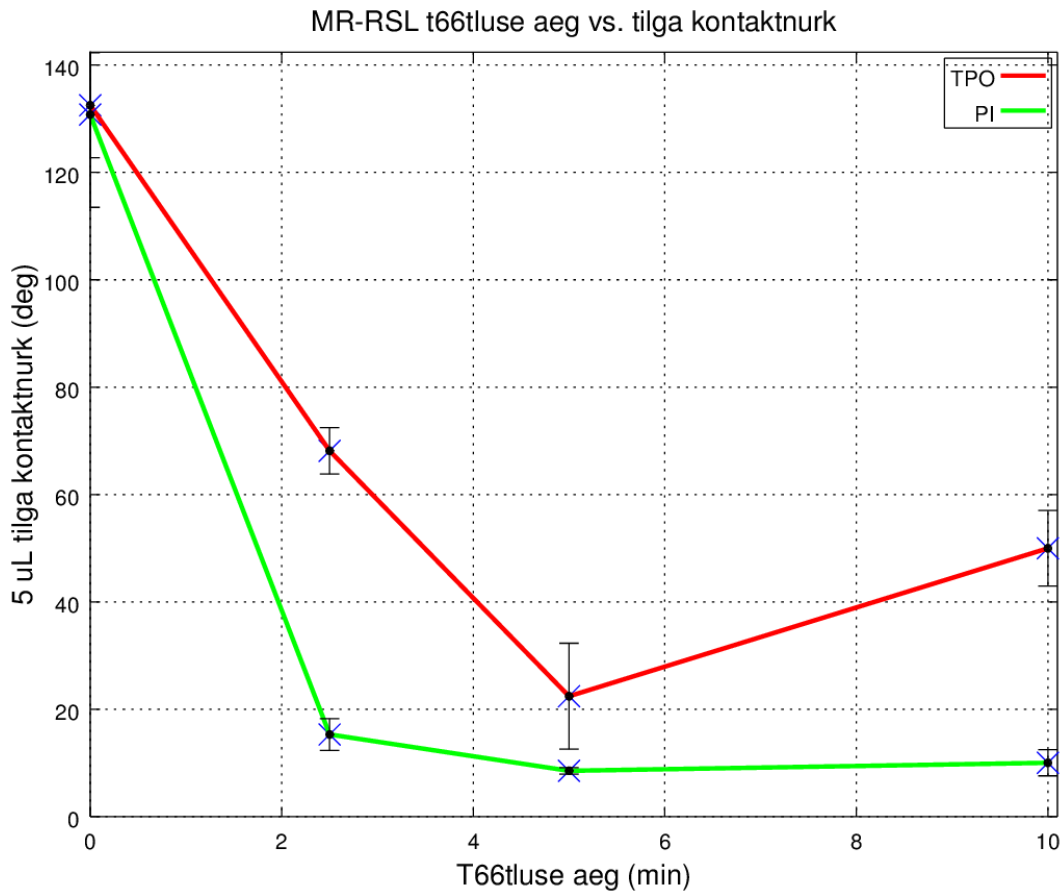


*Joonis 11: Atmosfäärirõhul õhukeskkonnas sooritatud DBL töötuse kestuse mõju 5 µL destilleeritud veetilga keskmisele (n=5) laialivalgumise läbimõõdule TPO, PI ja Cu pinnal.*

Üldiselt täheldati, et pikem DBL töötus tingis pipeteeritud tilkade suurema laialivalgumise (joonis 11). Nagu ka sileda TPO-PI laminaadi tugevuse puhul, saavutas DBL töötus olulise osa oma mõjust esimese paari minuti jooksul. Võrreldes töötlemata pinnaga vähenes veetilga kontaktnurk 2,5 minutit väldanud DBL töötusega TPO puhul 27° ehk 20,4%, PI puhul 55,2° ehk 42,2 % ning Cu puhul 65,9° ehk 45,3%. Töötuse kõige suuremat efekti täheldati Cu puhul:

võrreldes töötlemata pinnaga paranes veetilga kontaktnurk pärast 5 min. DBL töötlust  $77,6^\circ$  ehk  $54,8\%$ .

Samas on TPO ning PI 5 min. töötuse juures näha väikest kontaktnurga kasvu. Sama suundumus leiti ka MR-RSL töödeldud TPO ning PI pinnale tilgutatud destilleeritud vee kontaktnurkade puhul (joonis 12).



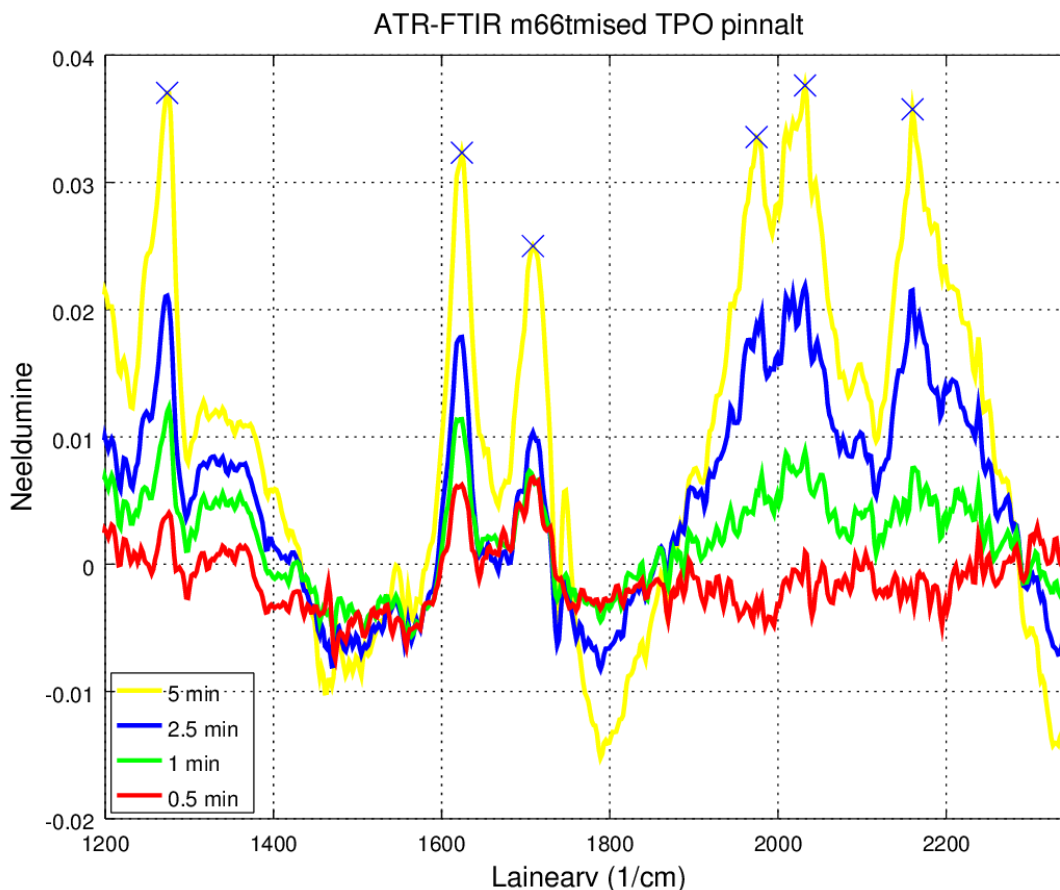
*Joonis 12: MR-RSL kestuse mõju TPO ning PI pinnale tilgutatud 5 µL destilleeritud vee laialivalgumisele (n=5). Töötlus toimus gaaside mahuvahekorras 20% O<sub>2</sub> ning 80% Ar rõhul 0,3 mBar.*

MR-RSL töötuse puhul täheldati võrreldes DBL töötusega oluliselt suuremat 5 µL destilleeritud veetilga laialivalgumist. Kui DBL töödeldud TPO-l kasvas 2,5 min. töötuse järel tilga kontaktnurk  $27^\circ$  ehk  $20,4\%$ , siis MR-RSL puhul vähenes sama töötusajaga TPOle kantud 5 µL tilga kontaktnurk  $67,4^\circ$  ehk  $48,6\%$ . On tähelepanuväärne, et pikem töötus põhjustas lõpuks nii

TPO kui PI puhul tilga kontaktnurga mõningase taastumise. TPO puhul kasvas 10 min. töödeldud pinnal võrreldes 5 min. töötusega tilga kontaktnurk ligikaudu 27,5 kraadi ning PI puhul ligikaudu 1,5 kraadi. Tugevaim veetilga laialivalgumine toimus pärast 5 minutit kestnud töötlust PI pinnal. Nimetatud töötuse tulemusena vähenes PI pinnal veetilga nurk  $122,3^\circ$  ehk 92,4%.

### 3.3 ATR-FTIR spektrid Velostat TPO pinnalt

Lisaks tilgatestile hinnati plasmatöötuse mõju pindadele ATR-FTIR spektromeetriga. Tõmbamiskatsed näitasid, et tugevamini nakkusid DBL töödeldud pinnad. Seetõttu valiti spektromeetriga mõõtmiseks välja DBL töödeldud TPO kile. Spektromeetri mõõtmistulemused on esitatud joonisel 13.



*Joonis 13: DBL töödeldud TPO kile mõõtmised ATR-FTIR spektromeetriga. Andmetest on eraldatud enim muutusi näidanud piirkond. ATR-FTIR mõõtmised sooritati TPO kilel pärast 0,5 min., 1 min., 2,5. min. ning 5 min. DBL töötlust. Iga joon on kolme mõõtmise keskmine. Kõikidelt joontelt on fooni ühtlustamiseks lahutatud nende enda keskväärtus. Ristikestega on tähistatud enim esile kerkinud piigid.*

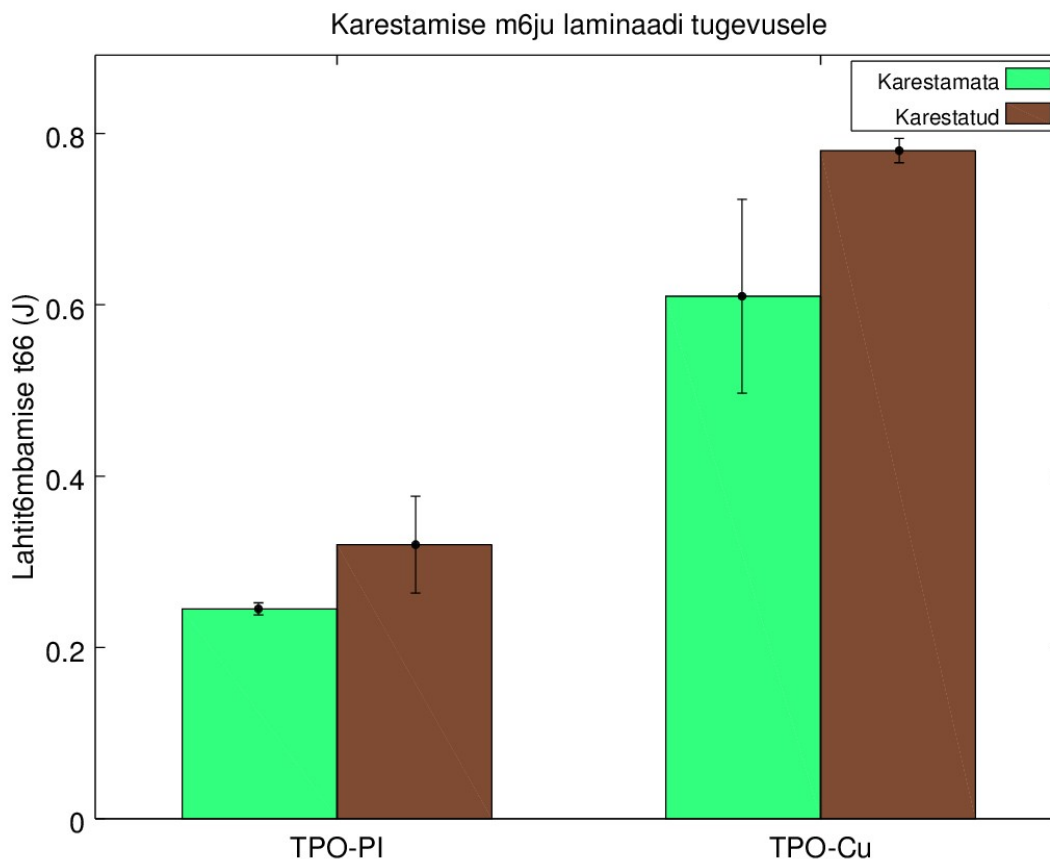
DBL töötlusaja pikenedes kasvas TPO kile spektris märgatavalt neeldumine piirkondades 1273  $\text{cm}^{-1}$ , 1624  $\text{cm}^{-1}$ , 1708  $\text{cm}^{-1}$ , 1974  $\text{cm}^{-1}$ , 2032  $\text{cm}^{-1}$  ja 2159  $\text{cm}^{-1}$  (joonisel 13 tähistatud



ristikestega). De Geyter, N., Morent, R. *et al.* leidsid 5 kPa rõhul õhukeskkonnas DBL töödeldud polüeteüleeni (üks põhilisi polüolefiine) ATR-FTIR spektrist sarnaseid tugevaid ribasid  $1640\text{ cm}^{-1}$  ja  $1737\text{ cm}^{-1}$  piirkonnas, mis vastavad C=O sidemetele ehk karbonüülidele[3]. Lisaks täheldasid nad  $1260\text{ cm}^{-1}$  neeldumisribade kasvu, mis viitab OH rühmade ehk alkoholide olemasolule kile pinnal.  $1640\text{ cm}^{-1}$  ja  $1730\text{ cm}^{-1}$  piike täheldasid ATR-FTIR spektris ka Kostov, K. G., Nishime, T. M. C. *et al* atmosfäärirõhul külma plasmajoa all töödeldud polüeteüleeni ning polüpropüleeni[25]. On teada, et C=O rühmad põhjustavad polümeersetel pindadel olulist hüdrofiilsuse kasvu ning soodustavad neil värvide, trükipigmentide ja paljude teiste ainete adhesiooni[2][26]. Joonisel 13 nähtavate tugevate  $1974\text{ cm}^{-1}$ ,  $2032\text{ cm}^{-1}$  ning  $2159\text{ cm}^{-1}$  ribade päritolu ei õnnestunud töö autoril leida ning nende tuvastamine vajab täiendavat uurimist.

### 3.4 Karestamise mõju laminaatide nakkele

Üks võimalusi pindade naket parandada on need enne töötlust või katmist karestada[27]. Käesolevas töös uuriti pindade füüsilise karestamise mõju TPO-PI ning TPO-Cu laminaatide nakketugevusele. Karestamine sooritati enne testtükkide DBL töötlust liivapaberiga. Karestatud, DBL töödeldud ning lamineeritud testtükkide lahti tõmbamise kokkuvõte on esitatud joonisel 14.

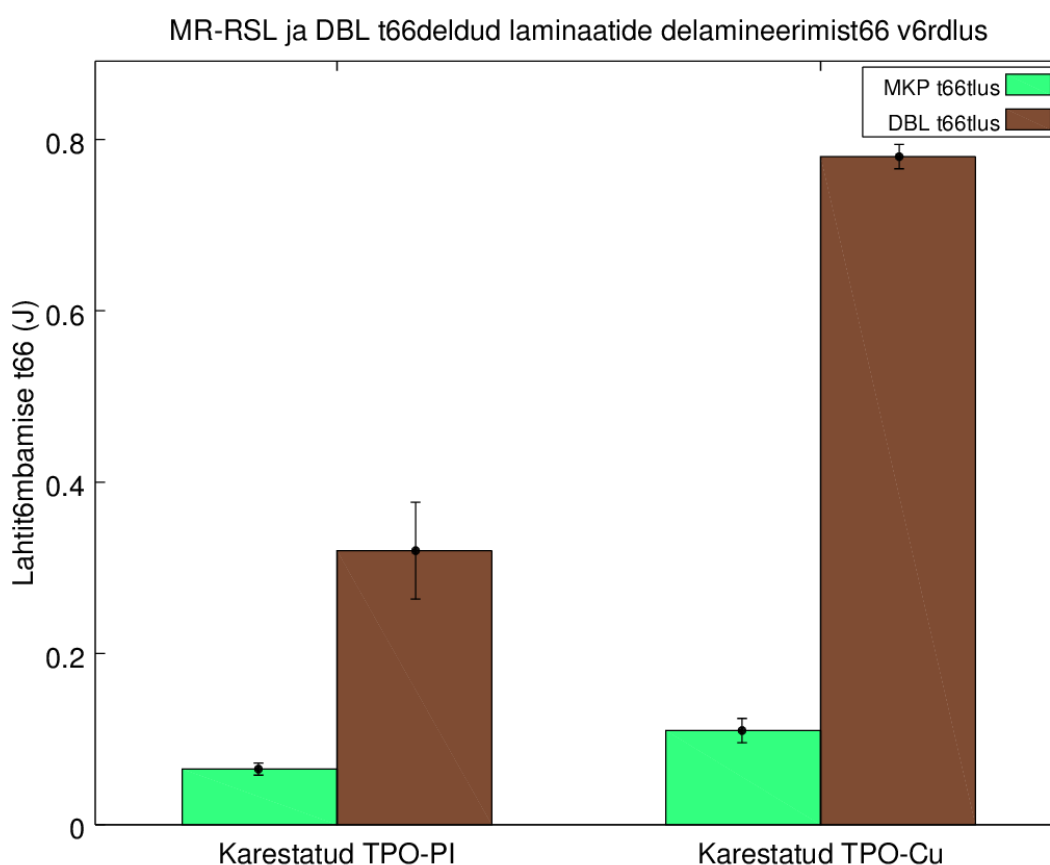


**Joonis 14:** DBL töödeldud TPO-PI ning TPO-Cu keskmise ( $n=2$ ) lahtitõmbamise töö võrdlus karestamata ja karestatud laminaatidele. Enne lamineerimist töödeldi pinnad 2,5 min vältel DBL lahendusega. Karestamiseks kasutati nr. 320 liivapaberit (üksikute terade keskmine läbimõõt ligikaudu  $46,2 \mu\text{m}$ ). Seejärel suruti pinnad kokku kuumpressi all rõhul  $30(5) \text{MPa}$  ning temperatuuril  $105(5) \text{ }^\circ\text{C}$ . Pressimine kestis 10 minutit.

Tõmbamistestide analüüsis selgus, et karestamine andis võrreldes siledate pindadega tugevama nakkuvuse nii TPO-PI kui TPO-Cu laminaadi puhul. Karestatud TPO-PI laminaadi delamineerimise töö suurenes 23,4% ning karestatud TPO-Cu delamineerimise töö suurenes 21,8%. Kahe laminaadi peale kokku kasvas delamineerimiseks vajalik töö keskmiselt 22,6%.

### 3.5 DBL ning MR-RSL töötluste erinevus laminaatide delamineerimise töös

Lisaks võrreldi MR-RSL töötluste ning DBL töötluste mõju laminaatide delamineerimistööle karestatud TPO-PI ning TPO-Cu laminaatide näitel. Selle võrdluse tulemused on esitatud joonisel 15. Siledete pindadega TPO-PI MR-RSL töödeldud ning kuumpressiga pressitud laminaati koos hoidev jõud oli väiksem kui tõmbemasina dünamomeetri lahendusvõime. Seetõttu ei saanud siledete testtükkide pindade lamineerimise MR-RSL ning DBL töötluste võrdlust antud seadistuses teha.



*Joonis 15: MR-RSL ja DBL töötluste mõju eelnevalt karestatud TPO-PI ning TPO-Cu laminaatide keskmisele delamineerimistööle (n=2). MR-RSL töötlus sooritati rõhul 0,3 mBar ja 20% O<sub>2</sub> ning 80% Ar gaaside segus. MR-RSL töötlus kestis 10 minutit. DBL töötlus toimus atmosfäärirõhul õhukeskkonnas ning see kestis 2,5 minutit. Kõik pinnad lamineeriti kuumpressiga temperatuuril 105(5) °C ning rõhul 30(5) MPa 10 min. vältel.*

Tõmbamistestide analüüsis selgus, et tugevama laminaadi andsid DBL töödeldud pinnad, seda nii TPO-PI kui TPO-Cu puhul. DBL töödeldud TPO-PI laminaadi lahti tõmbamiseks pidi tõmbemasin tegema 79,7 % rohkem tööd kui MR-RSL töödeldud laminaadi puhul. DBL töödeldud TPO-Cu lahtiõmbamise töö oli MR-RSL töödeldud TPO-Cu lahtitõmbamise tööst 85,9 % suurem. Kõik pinnad olid enne plasmatöötlusi liivapaberiga karestatud.

Joonisel 15 nähtav suur delamineerimistöõde erinevus MR-RSL töötamise ning DBL töötamise vahel on arvestades eelnevalt vaadeldud tilgateste vastuoluline, sest väiksem veetilga kontaktnurk on enamasti seotav suurema pinnaenergiaga[4]. Selle vastuolu selgitamine vajab täiendavat uurimist.

## Kokkuvõte

Töö laiem eesmärk oli omavahel lamineerida rõhusensori polümeersed kihid plasmatöötamise ning kuumpressimise abil, mis ka töö käigus saavutati. Töö lisaeesmärk oli anda esmane hinnang samamoodi töödeldud ja lamineeritud TPO-Cu laminaadi nakketugevusele.

Rõhusensori materjalideks valiti TPO Velostat ning termokõvastuv ühelt poolt vasega lamineeritud PI AN10. Velostat valiti tahmapigmenti-sisaldusega sensormaterjaliks ning ühelt poolt vasega lamineeritud polüimiid simuleeris sensori trükkplaadis esinevaid materjale (vask ja polüimiid).

Pindade plasmatöötlemiseks valiti atmosfäärirõhul õhukeskkonnas DBL lahendus ning võrdlevad mõõtmised sooritati MR-RSL töötamise põhjal. Nende vahendite abil uuriti plasmatöötamise kestuse mõju lamineeritud rõhusensori kihtide nakkumisele. Lisaks võrreldi DBL ning MR-RSL kui erinevate töötlemismeetodite mõju laminaatide nakketugevusele.

Nakkumist hinnati lamineeritud pindade lahtitõmbamiseks kulunud töö põhjal. Katsetes täheldati, et DBL töödeldud TPO-PI delamineerimise töö oli 79,7% suurem kui MR-RSL töötamisega TPO-PI delamineerimiseks kulunud töö. DBL töödeldud TPO-Cu laminaadi delamineerimiseks kulunud töö oli 85,9% suurem MR-RSL töödeldud TPO-Cu laminaadi delamineerimiseks kulunud tööst. Kokkuvõttes saadi DBL töötamisega oluliselt parem rõhusensori kihtide omavaheline nake kui MR-RSL töötamisega.

DBL töötamise kestuse mõju laminaadi tugevusele hinnati TPO-PI laminaadi põhjal. Leiti, et pikem töötusaeg andis tugevama kihtidevahelise nake. Seejuures täheldati, et katsetes saadud delamineerimise maksimumtööst saavutati 70,1% esimese DBL töötusminuti jooksul.

Töö ühe lisaeesmärgina püstitatud hüpotees pindade karestamise positiivsest mõjust pindade nakkele leidis katsetes kinnitust. Täheldati, et enne DBL töötamist ja lamineerimist karestatud TPO-PI ja TPO-Cu laminaatide lahti tõmbamiseks tuli teha vastavalt 23,4% ning 21,8% rohkem tööd kui samamoodi töödeldud ja lamineeritud siledade pindade delamineerimisel.

Plasma aktiveerivat mõju eelmainitud materjalide pindadele hinnati tilgatestiga ning töödeldud pindade ATR-FTIR spektroskoobiga saadud spektritest.

Tilgatesti põhjal täheldati kõikidel, nii MR-RSL kui DBL töödeldud pindadel destilleeritud vee laialivalgumise ehk hüdrofiilsuse kasvu. Iseäranis tugevalt avaldus efekt 5 minutit kestnud MR-RSL töötusel, kus töötlemata ning töödeldud PI pinnale tilgutatud veetilga kontaktnurkade vaheline erinevus oli 122,3° ehk 92,4%.

TPO pinna 0,5 min., 1 min., 2,5 min. ning 5 min. DBL töötuse ATR-FTIR spektritest leiti ajas kasvavad tugevad neeldumisribad 1624  $\text{cm}^{-1}$  ja 1708  $\text{cm}^{-1}$  piirkonnas, mis viitavad töödeldud pindadel C=O sidemete ehk karbonüülide tekkimisele. Karbonüülid on funktsionaalsed grupid, mis soodustavad polümeeride nakkumist. Lisaks täheldati 1273  $\text{cm}^{-1}$  neeldumisriba kasvu, mis viitas OH rühmade ehk alkoholide olemasolule kile pinnal.

# Lamination of difficult to adhere polymer layers by plasma treatment and heat pressing

Uku Püttsepp

Summary

The aim of this baccalaureate thesis was to laminate the thermoset polyimide and thermoplastic polyolefin layers used in a polymeric pressure sensor without the aid of adhesives. This was successfully achieved via plasmatreatment of the surfaces in an ambient pressure dielectric-barrier discharge (DBD) in air and pressing the treated surfaces together under a hydraulic press. First estimates were also given to the adhesion strength of similarly treated and laminated polyolefin and copper laminates.

The materials used were a carbon-black containing polyolefin (PO) film Velostat (3M), with a thickness of about 100  $\mu\text{m}$  and surface resistivity of  $< 500 \Omega \cdot \text{cm}$ , and a flexible copper (Cu) clad polyimide (PI) electronics substrate AN10 (CIF) with a PI layer thickness of 50  $\mu\text{m}$  and Cu thickness of 35  $\mu\text{m}$ .

All surfaces were treated by two plasma devices for a comparative study: in a 75(3) W ambient pressure air DBD and a low-pressure 3 mBar 20%  $\text{O}_2$  and 80% Ar high frequency 13.54 MHz plasma at 100 W (LHFD). Pressing of treated surfaces for all laminates took place at 30(5) MPa at 105(5)  $^\circ\text{C}$  and lasted for 10 minutes.

The strength of lamination and thus adhesion was estimated by pulling the laminates apart in a specialized machine at opposing directions. The results of this tests were logged as force (N) vs distance (mm) data and were in post processing integrated over the range of 0-80 mm to give average delamination work done by the machine. The speed of delamination was held constant for all tests at about 1.32 mm/s.

It was found that DBD treated and later laminated PO-PI surfaces adhered up to 79,7% better than LHFD treated PO-PI surfaces (it took 79,7% more work to pull the laminate apart, that is).

DBD treatment provided superior adhesion also for the PO-Cu surfaces, requiring 85,9% more work for delamination.

The effect of both DBD and LHFD treatments on the surface activation of the materials under question was evaluated using the sessile drop test with distilled water and via attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). It was found that both treatments caused a noticeable increase in surface hydrophilicity and thus an associated increase in surface energy.

ATR-FTIR spectra of DBD treated PO showed a noticeable rise in absorption bands at  $1273\text{ cm}^{-1}$ ,  $1624\text{ cm}^{-1}$  and  $1708\text{ cm}^{-1}$ . The  $1273\text{ cm}^{-1}$  band is associated with the formation of OH groups and thus alcohols and the  $1624\text{ cm}^{-1}$  and  $1708\text{ cm}^{-1}$  indicate a rise in C=O groups, also known as carbonyls. These functional groups have been shown to increase polymeric adhesion and can thus be a part of the explanation to why the lamination of materials under question was successful.



# Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada otseselt või kaudselt töö valmimisse panustanud järgmisi inimesi:

Juhendaja PhD Indrek Jõgi - Eriline tänusõna avatuse, sõbralikkuse ja alati innustava suhtumise eest.

Liina Rebassoo

Ülle Püttsepp

Tõnn Püttsepp

Juhani Püttsepp

Urmas Johanson

Friedrich Kaasik

Rünno Lõhmus

Heelosophy mees- ja naiskond

Kalver Sild

Timmo Liiva

Tõnu Leemet

Aile Tamm

Jaanus Kalde

Taniel Pöld

Peeter Paris

Uno Mäeorg

Kaido Reivelt

## Kasutatud kirjandus

- [1] E. Bormashenko, G. Whyman, V. Multanen, E. Shulzinger, and G. Chaniel, "Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 448, pp. 175–179, 2015.
- [2] Y. Kusano, "Atmospheric Pressure Plasma Processing for Polymer Adhesion: A Review," *J. Adhes.*, vol. 90, no. 9, pp. 755–777, 2014.
- [3] N. De Geyter, R. Morent, and C. Leys, "Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 608–611, 2008.
- [4] C. S. Ren, K. Wang, Q. Y. Nie, D. Z. Wang, and S. H. Guo, "Surface modification of PE film by DBD plasma in air," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 2, pp. 3421–3425, 2008.
- [5] C. Ageorges, L. Ye, and M. Hou, "Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastics materials composites: a review," vol. 32, no. 2001, 2006.
- [6] J. S??nchez-Gonz??lez, A. Mac??as-Garc??a, M. F. Alexandre-Franco, and V. G??mez-Serrano, "Electrical conductivity of carbon blacks under compression," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 4, pp. 741–747, 2005.
- [7] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, and C. Roy, "Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 217, no. 1–4, pp. 181–193, 2003.
- [8] M. Kalantari, J. Dargahi, J. K??vecses, M. G. Mardasi, and S. Nouri, "A New Approach for Modeling Piezoresistive Force Sensors Based on Semiconductive Polymer Composites," *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, vol. 17, no. 3, pp. 572–581, 2012.
- [9] C. Preetham, G. Ramakrishnan, S. Kumar, A. Tamse, and N. Krishnapura, "Hand Talk-Implementation of a Gesture Recognizing Glove," *2013 Texas Instruments India Educ. Conf.*, pp. 328–331, 2013.
- [10] ADAFRUIT, "FSR sensor, small." .
- [11] U. Kogelschatz, "Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges," 2000.
- [12] B. C. Stratton, R. Knight, D. R. Mikkelsen, A. Blutke, and J. Vavruska, "Synthesis of Ozone at Atmospheric Pressure by a Quenched Induction-Coupled Plasma Torch," vol. 19, no. 2, pp. 191–216, 1999.

- [13] M. Schmidt, I. Jögi, M. Hoľub, and R. Brandenburg, “Non-thermal plasma based decomposition of volatile organic compounds in industrial exhaust gases,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 12, pp. 3745–3754, 2015.
- [14] D. E. Packham, “Surface energy, surface topography and adhesion,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 23, no. 6, pp. 437–448, 2003.
- [15] K. G. Kostov, Y. A. A. Hamia, R. P. Mota, A. L. R. dos Santos, and P. A. P. Nascente, “Treatment of polycarbonate by dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 511, no. 1, p. 012075, 2014.
- [16] E. M. Liston, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, “Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 10, pp. 1091–1127, 1993.
- [17] J. Xie, D. Xin, H. Cao, C. Wang, Y. Zhao, L. Yao, F. Ji, and Y. Qiu, “Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 2–3, pp. 191–201, 2011.
- [18] W. J. Hao and L. Y. Ming, “A comparative analysis on physical and chemical plasma cleaning effects on surfaces,” *2013 IEEE 15th Electron. Packag. Technol. Conf. (EPTC 2013)*, pp. 329–334, 2013.
- [19] V. Švorčík, K. Kolářová, P. Slepíčka, A. Macková, M. Novotná, and V. Hnatowicz, “Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 6, pp. 1219–1225, 2006.
- [20] U. Kogelschatz, “Dielectric-barrier discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–46, 2003.
- [21] M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, and R. Balart, “Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O<sub>2</sub> plasma treatment,” *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 7, pp. 1558–1568, 2006.
- [22] K. Gotoh, Y. Nakata, M. Tagawa, and M. Tagawa, “Wettability of ultraviolet excimer-exposed PE, PI and PTFE films determined by the contact angle measurements,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 224, no. 1–3, pp. 165–173, 2003.
- [23] Pike Technologies, “APPLICATION NOTE ATR – Theory and Applications,” *Pike Technol.*, pp. 1–3, 2014.
- [24] T. C. Manley, “The electric characteristics of the ozonator discharge,” in *J. Electrochem. Soc.*, no. 84, 1943, pp. 83–96.
- [25] K. G. Kostov, T. M. C. Nishime, A. H. R. Castro, A. Toth, and L. R. O. Hein, “Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 367–375, 2014.

- [26] F. Awaja, "Autohesion of polymers," *Polymer (Guildf)*., vol. 97, pp. 387–407, 2016.
- [27] W. Schirmer, "Physical Chemistry of Surfaces," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 210, no. Part\_1, pp. 134–135, 1999.

# Litsents

Käesoleva bakalaureusetöö RASKESTI NAKKUVATE POLÜMEERIDE LIITMINE PLASMATÖÖTLUSE ABIL (juh. PhD Indrek Jõgi) avaldamine on keelatud kuni 30.05.2019 (piirang nr. 2-1.12/LT/939 31.05.2016).

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks**

Mina, Uku Püttsepp

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Raskesti nakkuvate polümeeride liitmine plasmataöötuse abil”, mille juhendaja on Indrek Jõgi, reprodutseerimiseks ainult säilitamise, sealhulgas digitaalarhiivis DSpace säilitamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni. Lõputöö avaldamine ei ole lubatud.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud reprodutseerimise õigus jääb alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 30.05.2016